



# Etude de la précipitation de la fluorine en milieu alcalin et application à un procédé en réacteur à lit fluidisé.

Ana Raquel Mateus Tavarès Mateus Tavares

## ► To cite this version:

Ana Raquel Mateus Tavarès Mateus Tavares. Etude de la précipitation de la fluorine en milieu alcalin et application à un procédé en réacteur à lit fluidisé.. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. NNT : 2013EMSE0710 . tel-00937221

**HAL Id: tel-00937221**

**<https://theses.hal.science/tel-00937221>**

Submitted on 28 Jan 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*NNT : 2013 EMSE 0710*

## **THÈSE**

présentée par

**Ana Raquel MATEUS TAVARES**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

### **Etude de la précipitation de la fluorine en milieu alcalin et application à un procédé en réacteur à lit fluidisé**

soutenue à Saint-Etienne, le 14 octobre 2013

#### Membres du jury

|                       |                |  |
|-----------------------|----------------|--|
| Président :           | Fátima FARELO  | Professeur associé, IST-DEQB, Lisbonne   |
| Rapporteurs :         | Hervé MUHR     | Directeur de recherche, ENSIC, Nancy     |
|                       | Denis MANGIN   | Professeur, CPE, Lyon,                   |
| Directeurs de thèse : | Gilles FEVOTTE | Professeur, Université Lyon 1, Lyon      |
|                       | Daniel GARCIA  | Maître de recherche. ENSM, Saint-Etienne |
| Invités :             | Mehdi ARAB     | Ingénieur R&D, COMURHEX, Pierrelatte     |
|                       | Jacques MOUTTE | Chargé de recherche, ENSM, Saint-Etienne |

**Spécialités doctorales :**  
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
MECANIQUE ET INGENIERIE  
GENIE DES PROCEDES  
SCIENCES DE LA TERRE  
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
INFORMATIQUE  
IMAGE, VISION, SIGNAL  
GENIE INDUSTRIEL  
MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**  
K. Wolski Directeur de recherche  
S. Drapier, professeur  
F. Gruy, Maître de recherche  
B. Guy, Directeur de recherche  
D. Graillet, Directeur de recherche  
O. Roustant, Maître-assistant  
O. Boissier, Professeur  
JC. Pinoli, Professeur  
A. Dolgui, Professeur

**EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

|                    |              |         |                                      |       |
|--------------------|--------------|---------|--------------------------------------|-------|
| AVRIL              | Stéphane     | PR2     | Mécanique et ingénierie              | CIS   |
| BATTON-HUBERT      | Mireille     | PR2     | Sciences et génie de l'environnement | FAYOL |
| BENABEN            | Patrick      | PR1     | Sciences et génie des matériaux      | CMP   |
| BERNACHE-ASSOLLANT | Didier       | PR0     | Génie des Procédés                   | CIS   |
| BIGOT              | Jean Pierre  | MR(DR2) | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| BILAL              | Essaid       | DR      | Sciences de la Terre                 | SPIN  |
| BOISSIER           | Olivier      | PR1     | Informatique                         | FAYOL |
| BORBELY            | Andras       | MR(DR2) | Sciences et génie de l'environnement | SMS   |
| BOUCHER            | Xavier       | PR2     | Génie Industriel                     | FAYOL |
| BRODHAG            | Christian    | DR      | Sciences et génie de l'environnement | FAYOL |
| BURLAT             | Patrick      | PR2     | Génie Industriel                     | FAYOL |
| COLLOT             | Philippe     | PR0     | Microélectronique                    | CMP   |
| COURNIL            | Michel       | PR0     | Génie des Procédés                   | DIR   |
| DARRIEULAT         | Michel       | IGM     | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| DAUZERE-PERES      | Stéphane     | PR1     | Génie Industriel                     | CMP   |
| DEBAYLE            | Johan        | CR      | Image Vision Signal                  | CIS   |
| DELAFOSSSE         | David        | PR1     | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| DESRAYAUD          | Christophe   | PR2     | Mécanique et ingénierie              | SMS   |
| DOLGUI             | Alexandre    | PR0     | Génie Industriel                     | FAYOL |
| DRAPIER            | Sylvain      | PR1     | Mécanique et ingénierie              | SMS   |
| FEILLET            | Dominique    | PR2     | Génie Industriel                     | CMP   |
| FOREST             | Bernard      | PR1     | Sciences et génie des matériaux      | CIS   |
| FORMISYN           | Pascal       | PR0     | Sciences et génie de l'environnement | DIR   |
| FRACZKIEWICZ       | Anna         | DR      | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| GARCIA             | Daniel       | MR(DR2) | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| GERINGER           | Jean         | MA(MDC) | Sciences et génie des matériaux      | CIS   |
| GIRARDOT           | Jean-Jacques | MR(DR2) | Informatique                         | FAYOL |
| GOEURJOT           | Dominique    | DR      | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| GRAILLOT           | Didier       | DR      | Sciences et génie de l'environnement | SPIN  |
| GROSSEAU           | Philippe     | DR      | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| GRUY               | Frédéric     | PR1     | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| GUY                | Bernard      | DR      | Sciences de la Terre                 | SPIN  |
| GUYONNET           | René         | DR      | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| HAN                | Woo-Suck     | CR      | Mécanique et ingénierie              | SMS   |
| HERRI              | Jean Michel  | PR1     | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| INAL               | Karim        | PR2     | Microélectronique                    | CMP   |
| KLOCKER            | Helmut       | DR      | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| LAFOREST           | Valérie      | MR(DR2) | Sciences et génie de l'environnement | FAYOL |
| LERICHE            | Rodolphe     | CR      | Mécanique et ingénierie              | FAYOL |
| LI                 | Jean Michel  |         | Microélectronique                    | CMP   |
| MALLIARAS          | Georges      | PR1     | Microélectronique                    | CMP   |
| MOLIMARD           | Jérôme       | PR2     | Mécanique et ingénierie              | CIS   |
| MONTHEILLET        | Franck       | DR      | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| PERIER-CAMBY       | Laurent      | PR2     | Génie des Procédés                   | DFG   |
| PUOLAT             | Christophe   | PR0     | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| PUOLAT             | Michèle      | PR1     | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| PINOLI             | Jean Charles | PR0     | Image Vision Signal                  | CIS   |
| POURCHEZ           | Jérémy       | CR      | Génie des Procédés                   | CIS   |
| ROUSTANT           | Olivier      | MA(MDC) |                                      | FAYOL |
| STOLARZ            | Jacques      | CR      | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| SZAFNICKI          | Konrad       | MR(DR2) | Sciences et génie de l'environnement | CMP   |
| TRIA               | Assia        |         | Microélectronique                    | CMP   |
| VALDIVIESO         | François     | MA(MDC) | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| VIRICELLE          | Jean Paul    | MR(DR2) | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| WOLSKI             | Krzysztof    | DR      | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| XIE                | Xiaolan      | PR1     | Informatique                         | CIS   |

**ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

|                 |             |                        |                                 |       |
|-----------------|-------------|------------------------|---------------------------------|-------|
| FORTUNIER       | Roland      | PR                     | Sciences et Génie des matériaux | ENISE |
| BERGHEAU        | Jean-Michel | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| DUBUJET         | Philippe    | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| LYONNET         | Patrick     | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| SMUROV          | Igor        | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| ZAHOUANI        | Hassan      | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| BERTRAND        | Philippe    | MCF                    | Génie des procédés              | ENISE |
| HAMDI           | Hédi        | MCF                    | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| KERMOUCHE       | Guillaume   | MCF                    | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| RECH            | Joël        | MCF                    | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| TOSCANO         | Rosario     | MCF                    | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| GUSSAROV Andrey | Andrey      | Enseignant contractuel | Génie des procédés              | ENISE |

Mise à jour : 07/01/2013

|          |                                    |          |                             |
|----------|------------------------------------|----------|-----------------------------|
| PR 0     | Professeur classe exceptionnelle   | Ing.     | Ingénieur                   |
| PR 1     | Professeur 1 <sup>ère</sup> classe | MCF      | Maître de conférences       |
| PR 2     | Professeur 2 <sup>ème</sup> classe | MR (DR2) | Maître de recherche         |
| PU       | Professeur des Universités         | CR       | Chargé de recherche         |
| MA (MDC) | Maître assistant                   | EC       | Enseignant-chercheur        |
| DR       | Directeur de recherche             | IGM      | Ingénieur général des mines |

|       |  |
|-------|--|
| SMS   | Sciences des Matériaux et des Structures       |
| SPIN  | Sciences des Processus Industriels et Naturels |
| FAYOL | Institut Henri Fayol                           |
| CMP   | Centre de Microélectronique de Provence        |
| CIS   | Centre Ingénierie et Santé                     |

*NNT : 2013 EMSE 0710*

## **THÈSE**

présentée par

**Ana Raquel MATEUS TAVARES**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

### **Etude de la précipitation de la fluorine en milieu alcalin et application à un procédé en réacteur à lit fluidisé**

soutenue à Saint-Etienne, le 14 octobre 2013

#### Membres du jury

|                       |                |  |
|-----------------------|----------------|--|
| Président :           | Fátima FARELO  | Professeur associé, IST-DEQB, Lisbonne   |
| Rapporteurs :         | Hervé MUHR     | Directeur de recherche, ENSIC, Nancy     |
|                       | Denis MANGIN   | Professeur, CPE, Lyon,                   |
| Examineur :           | Mehdi ARAB     | Ingénieur R&D, COMURHEX, Pierrelatte     |
| Directeurs de thèse : | Gilles FEVOTTE | Professeur, Université Lyon 1, Lyon      |
|                       | Daniel GARCIA  | Maître de recherche. ENSM, Saint-Etienne |
| Encadrant de thèse :  | Jacques MOUTTE | Chargé de recherche, ENSM, Saint-Etienne |



*« Nous aimons la perfection,  
parce que nous ne pouvons pas l'avoir,  
elle nous répugnerait si nous l'avions.  
La perfection est inhumaine,  
parce que l'homme est imparfait »*

*Bernardo Soares  
(Hétéronyme de Fernando Pessoa)*



*"Adoramos a perfeição,  
porque não a podemos ter,  
repugna-la-íamos, se a tivéssemos.  
O perfeito é desumano,  
porque o humano é imperfeito."*

*Bernardo Soares  
(Heterónimo de Fernando Pessoa)*

# Remerciements

---

La fin d'une thèse est la conclusion d'un long chemin de travail, jalonné de bons moments et d'étapes plus difficiles. Dans les bons moments, j'ai reçu l'amitié et le réconfort, de précieux instants, qui m'ont apporté le soutien dont j'avais besoin. Les moments plus difficiles ont nourri mon expérience et m'ont rendue plus forte ; c'est l'apprentissage de la vie. Les prochains paragraphes s'adressent à celles et ceux artisans de ces bons moments, qui m'ont épaulée pendant ces trois ans de travail.

Je commence bien évidemment par remercier mes directeurs de thèse Gilles Fevotte et Daniel Garcia. Avec eux j'ai beaucoup appris, d'un point de vue scientifique, mais aussi d'un point de vue personnel. Vous étiez, chacun à votre tour, présent pour me diriger et me motiver. J'ai notamment apprécié votre disponibilité lorsque j'avais besoin de conseils. Je vous remercie sincèrement pour votre implication et votre dévouement. J'ai un grand merci à adresser à Jacques Moutte, toujours très serviable, qui m'a aussi encadrée. J'ai apprécié nos discussions pendant lesquelles j'ai beaucoup appris. Au sein de Comurhex, je tiens à remercier mes encadrants Mehdi Arab et Bertrand Morel, pour les conversations et échanges passionnants que nous avons eus pendant ces trois ans, qui ont permis la réalisation de ce travail pour maintenir l'application industrielle de cette thèse.

Le jour le plus important dans une thèse est sans doute celui de la soutenance. Ainsi, les prochains remerciements seront pour Hervé Muhr et Denis Mangin qui ont dû lire ma thèse pendant l'été. Je remercie également Fátima Farelo. Non seulement pour avoir présidé le jury de cette thèse, mais pour avoir, une fois de plus, été présente à cette journée importante dans ma carrière. Par ailleurs, c'est grâce à vous que je suis venue en France pour mon stage de fin d'études, je vous suis donc redevable pour ces trois années.

Je tiens aussi à remercier Ana qui m'a permis de commencer mon aventure en France. Toujours à mon écoute, prête à m'aider, c'est grâce à elle que j'ai pu faire mon stage à l'école, avec Jean-Pierre qui m'a convertie à la recherche et convaincue de faire une thèse. Je te remercie tout particulièrement, Jean-Pierre,

pour ta patience pendant mon stage, alors que je parlais à peine le français ; tu devais faire des efforts incroyables pour me comprendre.

Tout au long de ma thèse, des acteurs très importants ont compté pour moi, par leur présence et leur apport de compétences : Marie-Claude, Frédéric, Alain, Jean-Pierre, Fabien, Olivier, Albert, Richard, Marc. Je vous suis reconnaissante de votre contribution pendant ma thèse, surtout par la quantité de demandes d'interventions ou d'échantillons à analyser que je vous ai transmis. Avec certains d'entre vous je me suis sentie comme en famille et cela a été très important pour moi ... Un grand merci ! Dans le même esprit, je transmettrais mes remerciements à Sérgio, Marilyne et Paul pour leur présence au MEB. Notamment pendant la visualisation de « ma fluorine », souvenirs de moments partagés inoubliables.

Je remercie également Zeyna et Jordan qui ont contribué aux bons résultats de cette thèse et ont mené leur stage avec motivation.

Mes trois années de thèse se sont passées dans un lieu parfois isolé, où l'on passe sans aucune raison spéciale, ou parce qu'on s'est perdu ... le D3. L'endroit le plus agréable pour travailler à l'école, où règne une ambiance incomparable. Un merci à vous tous pour les bons moments partagés au D3, notamment Jean-Luc, Essaïd, Marc, Cyrille, Olivier, Frédéric, Eric, Orianne, Jordan, Gaël, Luisa, et notre chère Florence qui fleurit le D3 avec son rire et sa bonne humeur. Merci également à Joëlle, qui a toujours été là pendant ces trois ans. Toujours à mon écoute, les bras ouverts, qui m'a épaulée, donné un sourire quand j'avais besoin, un grand merci pour ton amitié. A mon co-locataire de bureau, Joharivola, qui a été présent pendant la plupart de ma thèse. Je le remercie beaucoup pour les agréables moments passés ensemble, les fous rires et les discussions. Je remercie aussi Didier pour m'avoir considérée comme faisant partie intégrante de son équipe en GSE.

Encore quelques remerciements : Carole très active et impliquée dans nos besoins administratifs (surtout pour le jour-J, très important) qu'elle exécute avec rapidité et bonne humeur ; Andrée-Aimée qui a toujours le sourire et un mot pour chacun ; Yamina serviable et sympathique, toujours disponible, prête à nous aider pour nous faire profiter de ses connaissances. Solange, pour les discussions que nous avons eues, pour ta bienveillance, ton sourire.

J'adresse également mes remerciements à ceux qui ont passé ces trois ans à l'école, ou sont en train de les passer, avec qui avec qui j'ai si souvent discuté et passé de bons moments : Mounir, Qasim, Damien, Lydie, Sébastien, Jérôme, Jinane, Omar, Franck, Pierre-Yves, Jules, Agathe, Aline, Estelle ...

Un remerciement chaleureux à ceux avec qui j'ai de très bons souvenirs, qui m'ont apporté leur soutien sans relâche : Aurélie, Joseph, Pauline, Julien, Marina, Xavier, Ivan, Olga, Carole, Vincent, Tiphaine, Guilhem, ma petite chinoise Jing, et Pedro, mon compatriote qui m'a accompagnée dans cette aventure française. Toujours fidèle en amitié. Je serai toujours là pour vous tous.

Un grand merci à mes « ex-co-équipiers » du volleyball de l'ASPTT qui m'ont aidée à évacuer chaque lundi la pression de la thèse. Certains ont gentiment corrigé mon français sur plusieurs parties de ma thèse : Sophie, Aurélie, Typhaine, Justine, Thomas, Nicolas, Arnaud, Florian, Corrado et Claudine.

A tous mes amis portugais, en France ou au Portugal, qui m'ont encouragée dans ce projet, et notamment : Maurícia, Vanda, Ana Maria.

Je veux remercier Iolanda, qui a toujours été comme une sœur pour moi. Notre amitié n'a pas de frontière et continuera, bien au-delà de l'Atlantique qui nous sépare.

Un tendre merci à Zaher. A mes côtés dans les bons moments et surtout dans les périodes plus difficiles, son réconfort et son affection m'ont aidée à surmonter les épreuves.

Je terminerais par un remerciement très spécial à toute ma famille, qui m'a soutenue dans mes choix, non seulement pendant ces trois ans, mais aussi dans ma vie. Spécialement à mon papa, ma maman, ma marraine et ma cousine Sónia. A ma petite sœur Catarina : je ne vais pas vraiment la remercier, mais lui dire affectueusement que je l'adore, et combien elle est importante pour moi ...



# Table des matières

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>NOMENCLATURE .....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>INTRODUCTION .....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>CHAPITRE 1 :   SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>   | <b>11</b> |
| 1.1. LA FLUORINE .....   | 11        |
| 1.2. LA PROBLEMATIQUE DES EFFLUENTS FLUORES .....  | 13        |
| 1.2.1.. <i>Elimination des fluorures des eaux résiduelles/effluents à partir de la formation de fluorine ....</i>            | <i>14</i> |
| 1.3. LA REACTION DE REMPLACEMENT DES MINERAUX : PSEUDO-MORPHISME.....  | 23        |
| 1.4. LE MODELE A CŒUR RETRECISSANT .....   | 25        |
| 1.4.1. <i>Contrôle cinétique par la diffusion du réactif A dans le film fluide : Régime de transfert externe .....</i>       | <i>27</i> |
| 1.4.2. <i>Contrôle cinétique par la diffusion du réactif A dans la couche de cendres : Régime de diffusion interne .....</i> | <i>28</i> |
| 1.4.3. <i>Contrôle cinétique par la réaction de surface : Régime chimique .....</i>  | <i>29</i> |
| 1.4.4. <i>Contrôle mixte .....</i>   | <i>30</i> |
| 1.5. LE REACTEUR A LIT FLUIDISE CHEZ COMURHEX .....  | 31        |
| 1.5.1. <i>Les campagnes expérimentales.....</i>  | <i>32</i> |
| 1.6. CONCLUSIONS .....   | 40        |
| <b>CHAPITRE 2 :   MATERIAUX ET METHODES.....</b>   | <b>43</b> |
| 2.1. MONTAGES EXPERIMENTAUX.....   | 44        |
| 2.1.1. <i>Partie Equilibre - Expériences de solubilité .....</i>   | <i>44</i> |
| 2.1.2. <i>Partie Cinétique .....</i>   | <i>46</i> |
| 2.1.3. <i>Réacteur Mini-Pilote à Lit Fluidisé (MPLF) .....</i>   | <i>53</i> |
| 2.2. METHODES D'ANALYSE.....   | 58        |
| 2.2.1. <i>Echantillon liquide .....</i>  | <i>58</i> |
| 2.2.2. <i>Echantillon solide.....</i>  | <i>60</i> |
| 2.2.3. <i>Préparation des échantillons solides .....</i>   | <i>62</i> |
| 2.3. LES PRODUITS UTILISES .....   | 63        |
| 2.4. LA PORTLANDITE - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....   | 64        |
| <b>CHAPITRE 3 :   MODELISATION THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME ETUDIE .....</b>   | <b>67</b> |
| 3.1. NOTIONS DE BASE EN THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS .....  | 68        |
| 3.1.1. <i>Solutions d'électrolytes.....</i>  | <i>68</i> |
| 3.1.2. <i>Modèles pour la détermination des coefficients d'activité.....</i>   | <i>69</i> |
| 3.1.3. <i>La relation d'équilibre et le calcul de spéciation.....</i>  | <i>75</i> |
| 3.2. LE SYSTEME K-CA-C-F.....  | 77        |
| 3.2.1. <i>Constituants chimiques et minéraux .....</i>   | <i>77</i> |
| 3.2.2. <i>Sous-systèmes et tampons minéralogiques .....</i>  | <i>79</i> |

---

|  |            |
|--|------------|
| 3.2.3. Surfaces de saturation à activité de $[OH^-]$ constante.....              | 82         |
| 3.3. MONTAGE DU MODELE THERMODYNAMIQUE .....                                     | 84         |
| 3.3.1. Données antérieures .....   | 84         |
| 3.3.2. Prédiction sur la solubilité de la fluorine .....                         | 88         |
| 3.3. AJUSTEMENT AU SYSTEME ETUDIE .....  | 89         |
| 3.3.1. Surfaces de saturation à KOH constant .....                               | 89         |
| 3.3.2. Résultats expérimentaux .....   | 90         |
| 3.4. APPLICATIONS DU MODELE THERMODYNAMIQUE AU PROCÉDE.....                      | 97         |
| 3.4.1. Variations de KOH et rabattement du fluor .....                           | 97         |
| 3.4.2. Diagnostic de l'expérience pilote (nov. 2008) .....                       | 98         |
| 3.5. LIMITATIONS DU MODELE .....   | 100        |
| <b>CHAPITRE 4 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FORMATION DE LA FLUORINE .....</b>     | <b>101</b> |
| 4.1. EXPERIENCES AVEC AJOUT PROGRESSIF DES REACTIFS (SEMI-BATCH).....            | 101        |
| 4.1.1. Bilans matière .....  | 103        |
| 4.1.2. Ecart à l'équilibre dans les mélanges progressifs .....                   | 113        |
| 4.1.3. Morphologie des solides .....   | 120        |
| 4.1.4. Conclusions sur les résultats obtenus pour les mélanges progressifs ..... | 124        |
| 4.2. EXPERIENCES AVEC MELANGE RAPIDE DES REACTIFS (BATCH) .....                  | 125        |
| 4.2.1. Bilans de matière et écart à l'équilibre.....                             | 126        |
| 4.2.2. Les solides obtenus dans les mélanges rapides .....                       | 138        |
| 4.2.3. Conclusions sur les expériences effectuées par mélange rapide .....       | 142        |
| 4.3. MELANGE RAPIDE – PASTILLES .....  | 143        |
| 4.3.1. La dissolution de la portlandite dans KOH .....                           | 144        |
| 4.3.2. Réaction de formation de la fluorine .....                                | 148        |
| 4.3.3. Enseignements tirés des expériences sur les pastilles.....                | 157        |
| <b>CHAPITRE 5 : MODELISATION DE LA FORMATION DE <math>CAF_2</math>.....</b>      | <b>159</b> |
| 5.1. IDENTIFICATION DU MECANISME PRESENT.....                                    | 160        |
| 5.2. PROPOSITION D'UN MODELE .....   | 164        |
| 5.2.1. Comparaison entre le modèle et les expériences effectués .....            | 166        |
| 5.3. CONCLUSIONS.....  | 172        |
| <b>CHAPITRE 6 : ESSAIS REALISES SUR LE MINI-PILOTE A LIT FLUIDISE .....</b>      | <b>175</b> |
| 6.1. REACTEUR A LIT FLUIDISE.....  | 175        |
| 6.1.1. Caractéristiques des réacteurs à lit fluidisé .....                       | 176        |
| 6.1.2. Précipitation en réacteur à lit fluidisé .....                            | 176        |
| 6.2. NOTIONS GENERALES SUR LA FLUIDISATION .....                                 | 178        |
| 6.2.1. Le phénomène de fluidisation .....  | 178        |
| 6.2.2. Détermination des vitesses minimale et maximale de fluidisation.....      | 179        |
| 6.3. DETERMINATION DES VITESSES DE FLUIDISATION .....                            | 182        |
| 6.4. ESSAIS REALISEES SUR LE MINI-PILOTE A LIT FLUIDISE .....                    | 185        |
| 6.4.1. Les stades initiaux de la formation du lit .....                          | 185        |

|   |            |
|---|------------|
| 6.4.2. Régime continu et croissance des grains .....  | 189        |
| 6.4.3. Variations de pression dans le mini-pilote à lit fluidisé .....  | 195        |
| 6.4.4. Expérience réalisée avec les réactifs Comurhex .....   | 202        |
| 6.4.5. Suggestions d'amélioration du procédé à partir des observations effectuées pendant les expériences ..... | 206        |
| 6.4.6. Ebauche du suivi en ligne des événements à l'intérieur du réacteur pilote .....                          | 208        |
| 6.4.7. Conclusions sur les expériences réalisées sur le réacteur à lit fluidisé .....                           | 213        |
| <b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>  | <b>215</b> |
| <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>  | <b>221</b> |
| <b>ANNEXES .....</b>  | <b>227</b> |
| A.1. PROTOCOLES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LES ANALYSES .....   | 227        |
| A.1.1. Préparation des échantillons liquides pour analyse .....   | 227        |
| A.1.2. Préparation des échantillons solides pour analyse .....  | 227        |
| A.2. PROTOCOLE D'UTILISATION DU MINI-PILOTE A LIT FLUIDISE .....  | 229        |
| A.2.1. Étalonnage des pompes : .....  | 230        |
| A.2.2. Préparation des solutions : .....  | 233        |
| A.2.3. Démarrage : .....  | 234        |
| A.2.4. Echantillonnage : .....  | 235        |
| A.2.5. Arrêt/Nettoyage : .....  | 236        |





# Nomenclature

| Notation                | Définition   | Unités  |
|-------------------------|--|---|
| A                       | Constante dans la théorie de Debye-Hückel                            | $\text{mol}^{-1/2}.\text{m}^{3/2}$                          |
| $\bar{a}$               | Distance minimale d'approche dans la théorie de Debye-Hückel         | m   |
| $a_i$                   | Activité de l'espèce $i$   | $\text{mol}.\text{m}^{-3}$                                  |
| B                       | Constante dans la théorie de Debye-Hückel                            | $\text{mol}^{-1/2}.\text{m}^{1/2}$                          |
| b                       | Coefficient stœchiométrique  | -   |
| $\dot{B}$               | Coefficient linéaire du terme de l'équation de Debye-Hückel<br>B-dot | $\text{mol}^{-1}.\text{m}^3$                                |
| $\bar{d}_s$             | Diamètre moyen des particules  | m   |
| $d^*$                   | Diamètre adimensionnelle   | -   |
| $D_{e,A}$               | Diffusivité effective de A   | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$                                  |
| $D_{F,\text{couche}}$   | Diffusivité de F- dans la couche de fluorine                         | $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ ou<br>$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ |
| $d_p$                   | Diamètre de particule  | m   |
| $d_s$                   | Diamètre de la sphère équivalente à une particule « non-idéale »     |   |
| G                       | Energie de Gibbs   | J   |
| g                       | pesanteur  | $\text{m}.\text{s}^{-2}$                                    |
| $h_k$                   | Constante de Kozeny  | -   |
| $h_{\text{lit}}$        | Hauteur du lit des particules  | m   |
| $h_{\text{solution.K}}$ | Hauteur de la solution de KOH  | m   |
| OH                      |  |   |
| $h_{\text{surverse}}$   | Hauteur de la surverse du réacteur à lit fluidisé                    | m   |
| I                       | Force ionique de la solution   | $\text{mol}.\text{m}^{-3}$                                  |
| $k_d$                   | Constante cinétique de dissolution                                   | $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$                    |
| $k_f$                   | Coefficient de transfert de matière dans le film fluide              | $\text{m}.\text{h}^{-1}$ ou<br>$\text{m}.\text{s}^{-1}$     |
| $K_i$                   | Constante d'équilibre d' $i$   |   |
| $k_p$                   | Constante cinétique de précipitation                                 | $\text{mol}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$                    |
| $K_P$                   | Résistance globale de la réaction de transformation                  | $\text{m}.\text{h}^{-1}$                                    |
| $k_s$                   | Constante de la cinétique de réaction chimique                       | $\text{m}.\text{h}^{-1}$ ou<br>$\text{m}.\text{s}^{-1}$     |
| $m_i$                   | Molalité du soluté $i$   | $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$                                 |
| n                       | Ordre de réaction  | -   |

|                     |  |                                      |
|---------------------|--|--------------------------------------|
| $n_i$               | Nombre des moles d' $i$                                      | mol                                  |
| $n_{i0}$            | Nombre des moles initiaux d' $i$                             | mol                                  |
| $N_{part}$          | Nombre des particules  | -                                    |
| $P_{atm}$           | Pression atmosphérique                                       | Pa                                   |
| $P_{bas\ du\ tube}$ | Pression mesurée dans le tube manométrique                   | Pa                                   |
| $P_{réacteur\ LF}$  | Pression à l'intérieur du réacteur à lit fluidisé            | Pa                                   |
| $P_{théorique}$     | Pression théorique dans le réacteur à lit fluidisé           | Pa                                   |
| $Q_i$               | Produit des activités d'espèces qui constituent $i$          | -                                    |
| $R$                 | Constante des gaz parfaits                                   | J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> |
| $r_0$               | Rayon initiale de la particule                               | m                                    |
| $r_c$               | Rayon du cœur résiduel                                       | m                                    |
| $Re$                | Nombre de Reynolds   |                                      |
| $S$                 | Surface réactive   | m <sup>2</sup>                       |
| $T$                 | Température  | K                                    |
| $u_f$               | Vitesse en fût vide  | m.s <sup>-1</sup>                    |
| $u_{lim}$           | Vitesse limite (ou maximale) de fluidisation ou d'envolement | m.s <sup>-1</sup>                    |
| $u_{lim}^*$         | Vitesse limite adimensionnelle                               | -                                    |
| $u_{mf}$            | Vitesse minimal de fluidisation                              | m.s <sup>-1</sup>                    |
| $v_d$               | Vitesse de réaction de dissolution                           | mol.s <sup>-1</sup>                  |
| $V_{lit,fixe}$      | Volume du lit fixe   |                                      |
| $V_{m,i}$           | Volume molaire de $i$  | m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>    |
| $v_p$               | Vitesse de réaction de précipitation                         | mol.s <sup>-1</sup>                  |
| $V_p$               | Volume d'un grain  | m <sup>3</sup>                       |
| $v_p$               | Vitesse globale de la réaction rapportée à un grain          | kg.h <sup>-1</sup>                   |
| $w_s$               | Quantité de solvant  | kg                                   |
| $X$                 | fraction de fluorure rabattu                                 | -                                    |
| $X_F$               | fraction de fluor perdu dans « fines »                       | -                                    |
| $x_{fluo}$          | Fraction volumique de fluorine dans le lit des particules    | -                                    |
| $X_i$               | Taux de conversion du réactif $i$                            | -                                    |
| $x_{port}$          | Fraction volumique de portlandite dans le lit des particules | -                                    |
| $X_R$               | conversion en produit solide obtenue                         | -                                    |
| $x_{solide}$        | Fraction volumique de solide dans le lit des particules      | -                                    |
| $Z_0$               | Hauteur du lit fixe  | m                                    |
| $z_i$               | Charge de l'ion $i$  | -                                    |

|                       |   |  |
|-----------------------|---|--|
| $[X]_{eq}$            | Concentration de X à l'équilibre entre la solution et le solide       | mol.kg <sup>-3</sup> ou<br>mol.m <sup>-3</sup> |
| $[X]_{ext}$           | Concentration de X à l'extérieur de la particule                      | mol.kg <sup>-3</sup> ou<br>mol.m <sup>-3</sup> |
| $[X]_{rc}$            | Concentration de X à la frontière de la réaction                      | mol.kg <sup>-3</sup> ou<br>mol.m <sup>-3</sup> |
| $\Delta P$            | Pertes de charge dans le réacteur à lit fluidisé                      | Pa   |
| $\Delta P_{lit}$      | Variations de pression dans le lit des particules                     | Pa   |
| $\Delta P_{surverse}$ | Variations de pression dans la surverse du réacteur à lit<br>fluidisé | Pa   |
| $\gamma_i$            | Coefficient d'activité de l'espèce <i>i</i>                           | -  |
| $\varepsilon$         | Porosité du lit particules  | -  |
| $\varepsilon_0$       | Porosité initial du lit des particules                                | -  |
| $\varepsilon_p$       | Porosité de la particule  | -  |
| $\mu_f$               | Viscosité du fluide   | Pa.s   |
| $\mu_i$               | Potentiel chimique d'espèce <i>i</i>                                  | J.mol <sup>-1</sup>                            |
| $\mu_i^\circ$         | Potentiel chimique de référence de l'espèce <i>i</i>                  | J.mol <sup>-1</sup>                            |
| $\mu_i^{Ex}$          | Potentiel chimique d'excès de l'espèce <i>i</i>                       | J.mol <sup>-1</sup>                            |
| $\rho_{apparente}$    | Densité apparente du lit des particules                               | kg.m <sup>-3</sup>                             |
| $\rho_f$              | Masse volumique du fluide   | kg.m <sup>-3</sup>                             |
| $\rho_{fluo}$         | Masse volumique de fluorine   | kg.m <sup>-3</sup>                             |
| $\rho_{port}$         | Masse volumique de portlandite  | kg.m <sup>-3</sup>                             |
| $\rho_s$              | Masse volumique du solide   | kg.m <sup>-3</sup>                             |
| $\rho_{solution}$     | Masse volumique de la solution  | kg.m <sup>-3</sup>                             |
| KOH                   |   |  |
| $\tau_p$              | Tortuosité des pores  | -  |



# Introduction

---

La société Comurhex (**C**onversion de l'**U**ranium **M**étal et **H**exafluorure) a été créée en janvier 1971 suite au développement civil de l'utilisation de l' $\text{UF}_6$ . Elle devient filiale de la Cogéma en 1993 puis intègre le groupe Areva qui est créé en 2001.

Comurhex intervient essentiellement au niveau de la conversion des concentrés miniers et de leur conversion en  $\text{UF}_6$  avant enrichissement. Pour cela, Comurhex possède un site à Malvézi pour la synthèse du tétrafluorure d'uranium et à Pierrelatte pour la conversion du tétrafluorure d'uranium en Hexafluorure d'uranium.

A Pierrelatte, la conversion  $\text{UF}_4/\text{UF}_6$  nécessite la synthèse de Fluor ( $\text{F}_2$ ). Celle-ci est réalisée par électrolyse du Fluorure d'hydrogène ( $\text{HF}$ ) et conduit à la formation d'hydrogène et de fluor. La fluoration de l' $\text{UF}_4$  est ensuite réalisée dans une structure dédiée comprenant des réacteurs à flammes suivis de réacteurs à plateaux. L' $\text{UF}_6$  quitte ensuite le site de Comurhex pour être enrichi dans l'usine de Georges Besse (Société Eurodif).

Du fait de son activité de conversion de l'uranium en  $\text{UF}_6$ , la société Comurhex produit de grande quantité de fluor. C'est en effet le deuxième producteur mondial de fluor. Ainsi, le site de Pierrelatte a développé des activités annexes - de faible envergure toutefois - autour des produits fluorés. On peut citer :

- ❖ le  $\text{WF}_6$  (hexafluorure de tungstène) utilisé en microélectronique
- ❖ le  $\text{ClF}_3$  (trifluorure de chlore) utilisé pour le nettoyage des barrières de diffusion à Eurodif
- ❖ le mélange  $\text{F}_2\text{-N}_2$  utilisé pour l'imperméabilisation des réservoirs automobiles

Aujourd'hui les unités de conversion des différents opérateurs industriels sont anciennes et doivent être remplacées pour répondre à moyen terme aux besoins du marché et de la société (exigences de qualité accrues, augmentation de la production, réduction des impacts environnementaux).

Pour maintenir sa position de leader sur l'ensemble du cycle du nucléaire, Areva entreprend de grands investissements sur 3 maillons essentiels de la chaîne. Ces investissements portent surtout sur un changement des usines Comurhex des sites de Pierrelatte et Malvési.

Les usines de Comurhex II ont été conçues avec la préoccupation de rendre négligeable l'impact environnemental. C'est une des raisons pour laquelle le projet d'une nouvelle station de traitement des effluents liquides (STEL) a été envisagé. La nouvelle STEL aura un nouveau procédé de traitement d'effluents liquides fluorés permettant d'atteindre les nouveaux objectifs de rejet fixés par Comurhex.

Le procédé consiste en la précipitation de fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) en lit fluidisé par réaction entre l'effluent fluoré et une suspension de portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Le procédé actuel dans la station de traitement (ST100E) de l'usine Comurhex I est réalisé en « batch ». La quantité de boues obtenue (4 tonnes) est constituée par environ 50% de fluorine (environ 2 tonnes), la majeure partie de cette boue est constituée par de la portlandite introduite en excès de 80%. Le traitement de la boue est effectué ailleurs et son coût est élevé, du fait de la grande quantité de matière à traiter. Pour cela, un des objectifs de la STEL est la réduction des boues formées, ainsi qu'une augmentation de leur composition en fluorine.

Le nouveau procédé envisagé pour la STEL, réalisé en réacteur à lit fluidisé, permet de réduire l'excès de portlandite (chaux éteinte) requise, 10% d'excès face à 80% utilisés pour la ST100E. Cette réduction diminue la quantité des boues produites d'environ 200 tonnes par an. Une telle réduction permet d'obtenir une boue constituée à plus de 80% de fluorine. En résumé, les objectifs de la nouvelle STEL sont de diminuer par 2 la production de boues et donc le coût de stockage des déchets. En outre, cette nouvelle station de traitement permet de recycler la potasse destinée à l'élimination du fluor. Ce recyclage non seulement permet de supprimer tous les effluents liquides mais encore de diviser par 2,5 la quantité de potasse utilisée dans le nouveau procédé par rapport à l'ancien.

La ST100E et STEL sont composées de deux sous-ensembles. En première partie du procédé s'effectue le traitement des effluents uranifères (actuelle st900). Dans cette partie du procédé l'uranium est précipité en milieu

potassique sous forme de KDU (Di uranate de potassium). Ceux-ci sont ensuite évacués par microfiltration tandis que les filtrats sont acheminés vers la structure suivante dite structure de traitement des effluents non uranifère ( $U < 1 \text{ mg/L}$ ) (actuelle st100e).

Dans le projet de STEL de Comurhex II l'objectif est de remplacer le procédé de précipitation/décantation par un procédé de précipitation en lit fluidisé, comme antérieurement indiqué. En surverse du lit fluidisé, la potasse sera évaporée, réintroduite en amont du procédé sur les colonnes d'abattage des gaz ( $F_2$ , HF, ...). En bas du réacteur à lit fluidisé le solide sera soutiré ensuite filtré, lavé, conditionné et acheminé vers un site de stockage de déchets TFA (Très Faible Activité) de l'ANDRA. Si l'on excepte les purges occasionnelles (probablement de l'ordre de 1 à 2 fois par an) et prenant en compte le fait que l'eau issue de la distillation est valorisée, ce procédé ne produit en théorie aucun rejet liquide.

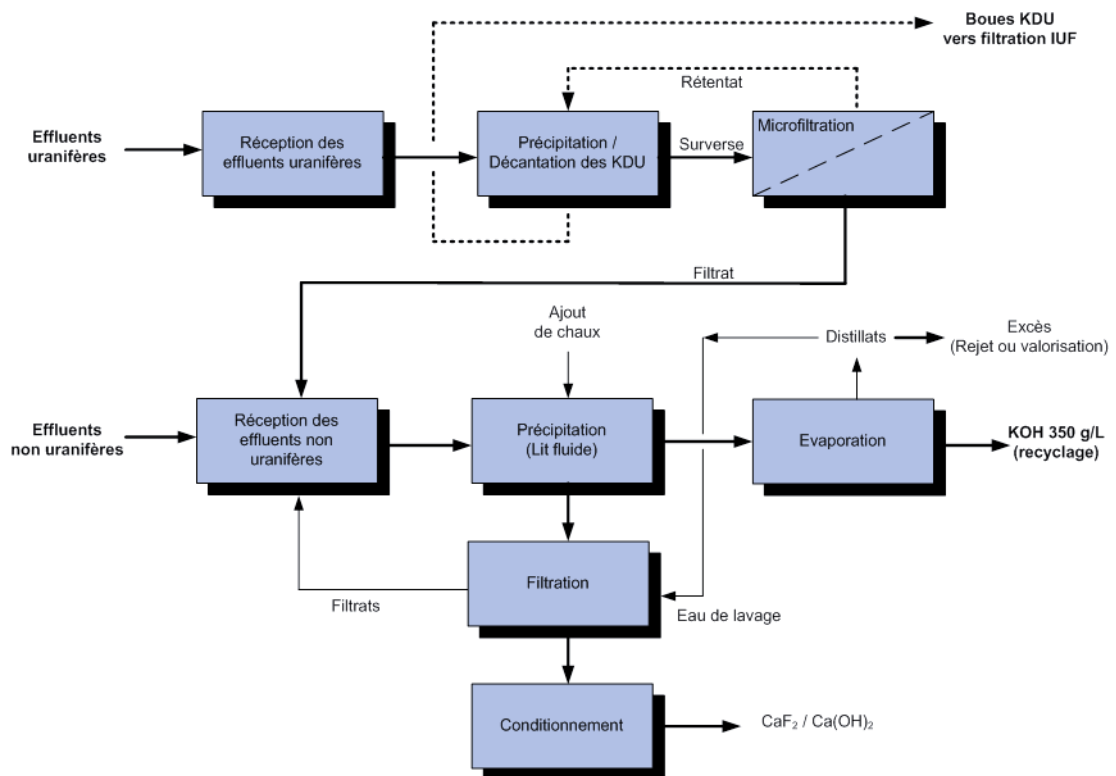


Figure 1 : Schéma simplifié STEL CX2.



Afin de valider ce projet, Comurhex a développé un pilote à lit fluidisé puis réalisé des essais concluants du point de vue du rabattement des teneurs en fluor des effluents. Cependant, les phénomènes mis en jeu dans le réacteur sont mal connus, ce qui limite les possibilités d'optimiser le procédé.

Notre objectif principal est de comprendre et modéliser la réaction de formation de la fluorine dans ce milieu. La construction de ce modèle nécessite la connaissance des écarts à l'équilibre des solides avec la solution et, par conséquent, la connaissance des solubilités des solides du système.

Une des particularités essentielles du procédé est le fait d'opérer dans des solutions concentrées de KOH (autour de 100 g/L, i.e. 1.8 mol/kg H<sub>2</sub>O). Du fait de la forte agressivité de ce milieu (pH > 14) et de la difficulté d'analyser des solutions aussi concentrées, les équilibres solution-minéraux sont assez peu documentés sur le plan expérimental, et a priori assez difficiles à modéliser du fait de la grande force ionique de la solution. Pour ce faire, il est nécessaire de reprendre l'étude thermodynamique du système portlandite-calcite-fluorine, de manière à étendre les données existantes aux fortes concentrations de KOH en solution. L'étude expérimentale réalisée met à jour les données de solubilité existantes pour bâtir un modèle thermodynamique à même de représenter la spéciation des solutions et les équilibres solution-minéraux dans la gamme de conditions de concentration en KOH (jusqu'à 350 g/kg eau) et de température (15-35°C) couvrant les besoins de l'exploitant.

Le modèle cinétique de la réaction de formation de la fluorine sera établi à partir de la compréhension des mécanismes de réaction et des résultats obtenus expérimentalement en « batch » par mélange de suspensions de portlandite avec un effluent fluoré. Expérimentalement, la compréhension des mécanismes en jeu est faite à partir des solides obtenus (taille et morphologie) ainsi comme l'évolution des concentrations des espèces (F, Ca ...) en solution. Par la suite, les résultats obtenus en « batch » seront comparés avec les résultats obtenus en réacteur à lit fluidisé.

Dans un premier chapitre seront rappelées les caractéristiques de la fluorine, la problématique des effluents fluorés puis leur traitement. Quelques travaux sur l'élimination du fluorure des eaux industrielles et les anciennes campagnes expérimentales des Comurhex seront exposées plus en détail.

Tous les montages expérimentaux, techniques et les méthodes utilisées pendant ce travail seront exposés en détail dans le deuxième chapitre. Ensuite, l'étude thermodynamique du système portlandite-calcite-fluorine-KOH sera exposée et un modèle de spéciation basée sur le modèle de Pitzer est proposé. Dans le quatrième chapitre les résultats cinétiques et l'interprétation des résultats permettant la compréhension des mécanismes en jeu seront discutés. Postérieurement, sur la base de cette discussion un modèle dynamique de la transformation des particules de portlandite est proposé en se basant sur les résultats obtenus.

Dans le dernière chapitre les expériences réalisés dans le mini-pilote à lit fluidisé sont exposées et discutées, toujours avec l'objectif de comprendre son fonctionnement et les éventuels problèmes qui pourraient survenir lors de l'exploitation du procédé industriel.



# Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

---

## 1.1. La fluorine

Le fluorure de calcium se trouve dans la nature sous la forme du minéral de la fluorine [1]. La fluorine est utilisée pour de nombreuses applications en plusieurs domaines. Ce minéral dans son état pur contient 48,7% de fluor et 51,3% de calcium. Pour cela, la fluorine est la source la plus importante de fluor [2].

En 1529 Georgius Agricola a étudié certaines propriétés de la fluorine, il a remarqué que la présence de ce minéral baisse le point de fusion des minéraux et réduit la viscosité du laitier. Ces propriétés donnent l'origine au nom fluorine, qui provient du latin *fluere* (fondre) [3], [4]. Grâce à ces propriétés, la fluorine devient à la fin du XIX siècle un minéral très demandé lors du début de l'industrie de l'acier [3], [5]. Actuellement, la fluorine est encore utilisée dans la métallurgie comme flux de brassage, mais aussi dans le domaine des verres et céramique [1], [6]. L'acide fluorhydrique et le fluor jouent un grand rôle dans l'industrie des composés de leurs dérivées, ils utilisent aussi la fluorine comme matière première [2]. Finalement, le cristal pur est utilisé dans le domaine des lasers, de l'optique et aussi de l'électronique [1].

Le réseau cristallin de la fluorine est une structure cubique à faces centrées. Les ions fluorure vont être disposés au centre de chaque petit cube (cube qui résulte de la division de la cellule unitaire en huit cubes), ainsi chaque ion de calcium va être entouré par huit ions de fluorure, et chaque fluorure entouré par quatre ions de calcium [3], [7], Figure 1.1. La forme cristalline de la fluorine la plus habituelle est la forme cubique, cristallisant sous la forme d'octaèdre et, plus rarement, sous la forme de dodécaèdre.[3]

La fluorine est très stable à la température ambiante et très résistante à l'attaque des produits basiques et composées fluorées [3]. Elle est insoluble dans l'eau (16 mg/L à 20°C) et à peine soluble dans les acides minéraux dilués. En revanche, la fluorine est soluble dans des acides concentrés en réagissant avec eux. [1], [3]

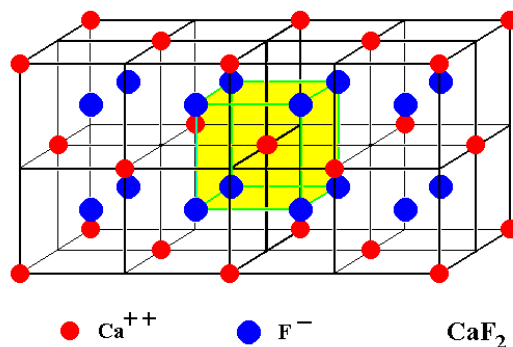


Figure 1.1 : Cellule élémentaire de la structure fluorite prolongée par une cellule unitaire plus. Chaque ion calcium est immédiatement entouré par huit voisins Fluor lorsque la structure est prolongée indéfiniment.[8]

Le minéral pur est incolore. La coloration de la fluorine va dépendre des impuretés qu'elle contient. Dans la nature il existe des fluorines de couleur blanche, verte, jaune, mauve, marron ou bleu de minuit, Figure 1.2. Une propriété très connue de la fluorine est la capacité de briller sous une lumière UV, elle a ainsi donné son nom au phénomène de la fluorescence[3], [6]

Les réserves de fluorine sont répandues dans le monde. Les réserves les plus importantes de fluorine sont en Chine, Mongolie, France, Maroc, France, Mexico, Espagne, Afrique du Sud et dans les pays qui formaient avant l'Union Soviétique [3], [10]. C'est à partir du minéral trouvé dans ces réserves que le produit commercial, le fluorure de calcium, est purifié et traité. Aussi, le fluorure de calcium peut être obtenu à partir soit du mélange entre les solutions de fluorure de sodium (NaF) et un sel soluble de calcium, soit en faisant réagir le carbonate de calcium avec l'acide fluorhydrique. Cette dernière réaction est utilisée surtout pour obtenir un fluorure de calcium très pur utilisé pour la fabrication de verres spéciaux. Il existe d'autres réactions pour obtenir le fluorure de calcium selon les demandes des industries en aval [3]. Le fluorure de calcium peut aussi être obtenu à partir du traitement des effluents fluorés. Par exemple, le traitement d'un effluent fluoré en ajoutant un sel de calcium, comme dans le cas des effluents de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  obtenus lors de la production de phosphate qui sont d'abord traités avec du KOH puis avec la chaux éteinte (hydroxyde de calcium). D'autres possibilités de traitement des effluents fluorés seront discutées ci-dessous.



Figure 1.2 : Exemples de quelques possibles colorations de la fluorine. [9]

## 1.2. La problématique des effluents fluorés

De manière naturelle le fluorure est présent dans les milieux aquatiques à partir de la dissolution de certaines roches dans l'eau [11], mais ce processus n'est pas responsable de la pollution des eaux par le fluorure. Les industries qui utilisent le fluor ou ses dérivés sont en grande majorité les responsables pour la présence de fluorure dans les eaux. Les industries qui génèrent des déchets riches en fluorure, comme l'industrie de l'acier, du verre, de la céramique, contribuent d'une manière active à la contamination en fluorure des eaux [12], [13], [14].

Le fluorure est essentiel pour les êtres humains et aussi les animaux. Il permet notamment de protéger les dents contre les caries, par contre en doses excessives il peut provoquer de la fluorose au niveau des dents et des os. Par exemple, une eau avec une concentration en fluorure entre 0,5 mg/L et 1,5 mg/L favorise une bonne santé dentaire, aux concentrations supérieures il y a le risque de fluorose [11]. Pour cette raison, des réglementations environnementales sont prises en compte et les industries sont obligées de

traiter les effluents fluorés avant de les décharger dans l'environnement. Ainsi, la récupération des fluorures qui provenaient des déchets industriels peut être une solution pour l'industrie du fluor et de ses dérivées, en contribuant à la préservation des matières premières.

Pour le traitement des effluents fluorés la technique la plus conventionnelle est la précipitation chimique du fluor [11], [14]. Avec cette méthode, des réactifs comme la chaux éteinte ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) ou le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) sont utilisés. Par exemple, la technique de Nalgonda est la technique la plus reconnue et très utilisée en Inde. La technique consiste à ajouter de la chaux éteinte et de l'aluminium avec l'hypochlorite de calcium, faisant précipiter de la fluorine. Postérieurement, les étapes de floculation, sédimentation et de filtration sont mises en places [11]. Néanmoins, la précipitation chimique produit des grandes quantités de boues pauvres en fluorine qui n'ont aucune valeur industrielle et posent de réels problèmes environnementaux. Du point de vue économique et environnemental, il est impératif de modifier cette technique [14]. Pour cela, le recours à la cristallisation en réacteur à lit fluidisé devient une alternative à la précipitation chimique. L'utilisation du réacteur à lit fluidisé pour traiter des effluents et les déchets industriels devient une technique appliquée pour plusieurs types de traitements : pour les traitements des eaux potables, la récupération des métaux lourdes des déchets industriels et pour l'élimination du fluorure des effluents. [14] Des détails sur ce type de technologie vont être discutés plus loin.

### **1.2.1.. Elimination des fluorures des eaux résiduelles/effluents à partir de la formation de fluorine**

#### ***1.2.1.1. Utilisation des grains d'ensemencement dans un réacteur à lit fluidisé***

Des travaux sur un réacteur à lit fluidisé ont été conduits par Tai et al. [15] pour étudier l'effet de la vitesse en fût vide, du pH, de la force ionique, du ratio Ca/F, de la taille et du type des grains sur la vitesse de croissance des grains. Pour Tai et al. la sursaturation est un paramètre important à contrôler, pour ne

pas mettre en danger le procédé. La sursaturation ne devra pas être très élevée, spécialement dans le bas du réacteur où les effluents à traiter se mélangent avec les réactifs. En effet, la nucléation trop violente, entraîne une dégradation de la distribution des tailles des cristaux (réduction des tailles). La concentration du soluté devra être proche de la limite de zone métastable et la solution devra se montrer stable pendant une certaine période. Dans le cas des réacteurs à pellets (avec grains d'ensemencement dans ce cas) la sursaturation de la solution doit être contrôlée dans la région métastable. [15]

Tout d'abord, l'étude a démarré dans un réacteur de type « batch » pour déterminer la région métastable du fluorure de calcium, Figure 1.3. Nous pouvons vérifier que les courbes de solubilité et de sursaturation sont parallèles à  $pCa^{2+}$  vs  $pF^-$ . Les courbes fournissent une étude du domaine de croissance métastable, i.e. de la valeur limite de la sursaturation à partir de laquelle la solution se trouble par nucléation, pour deux types de solutions, l'une synthétique et un effluent industriel, respectivement basique et acide. Le domaine de croissance est encadré dans la Figure 1.3 par les courbes d'équilibre (en pointillés) et par le seuil de nucléation (traits pleins) pour les deux solutions. Il est décalé vers les fortes concentrations en milieu acide, et sa taille augmente pour la solution qui est la plus complexe du point de vue chimique, peut-être en réponse à l'effet d'impuretés sur la cinétique de nucléation.

Suite à cette étude de la région métastable, l'impact des paramètres cités antérieurement a été étudié dans le réacteur à lit fluidisé. Ainsi, dans la région métastable la vitesse de croissance des cristaux dans le réacteur à lit fluidisé augmente avec l'augmentation de la sursaturation, la valeur du pH, la vitesse en fût vide et la taille des grains d'ensemencement. [15]

L'effet de la force ionique sur la vitesse de croissance des cristaux n'est pas sensible, contrairement au ratio  $Ca/F$  qui a grand impact. La vitesse de croissance est toujours supérieure pour les cas où  $Ca/F > 1$  (note : la stoechiométrie de la réaction est  $Ca/F = 0,5$ ).



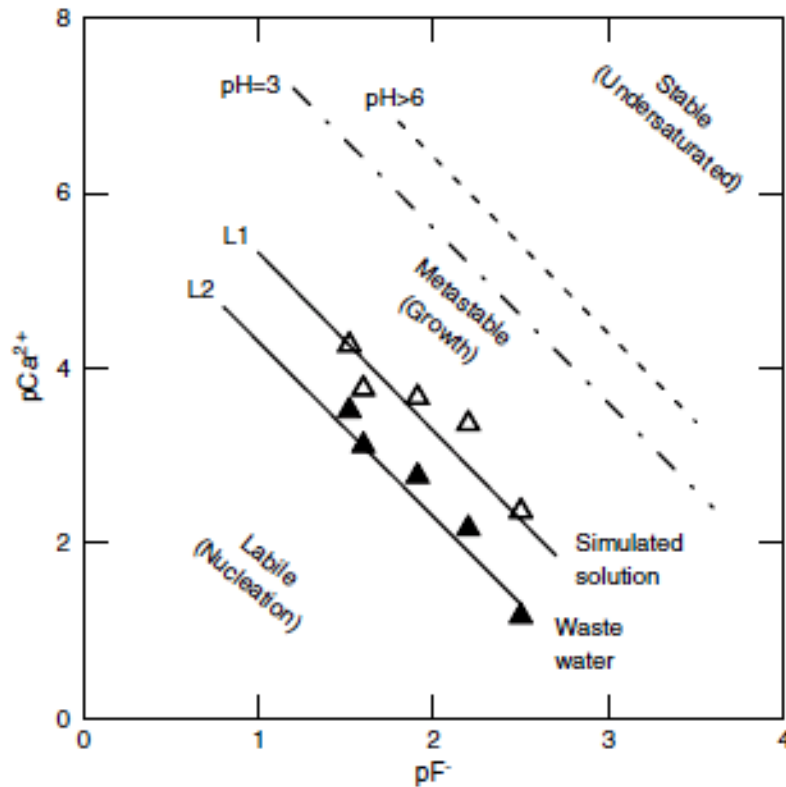


Figure 1.3 : Régions métastables pour le fluorure de calcium dans le cas d'un effluent industriel (« waste water ») et d'un effluent synthétique (« simulated solution »).[15]

Une autre étude de la formation de la fluorine dans un réacteur à lit fluidisé a été faite par Aldaco [10]. Cette étude se situe dans un contexte d'élimination des fluorures des eaux résiduelles sur un réacteur à lit fluidisé avec valorisation des produits. Le procédé basé sur la cristallisation de fluorure de calcium à partir de grains d'ensemencement (sable siliceux ou calcite), consiste à injecter une solution contenant du calcium en solution (par ajout de chlorure de calcium ou d'hydroxyde de calcium) dans le réacteur à lit fluidisé comparable à l'eau fluorée à traitée. Le réacteur, qui est une colonne partialement remplie de semences, reçoit l'eau fluorée et la solution de calcium grâce à deux pompes péristaltique. Le débit de l'entrée de l'eau fluorée a été choisi de façon à pouvoir fluidiser les semences. L'eau fluorée qui entre dans le réacteur ( $[F^-] = 300 - 2000$  m/L), résulte de la dilution d'une solution riche en fluorure (solution de HF). En bas de colonne, les grains de fluorine sont soutirés et remplacés par des nouveaux grains d'ensemencement. Le fonctionnement de l'installation est décrit par le schéma présenté sur la Figure 1.4.

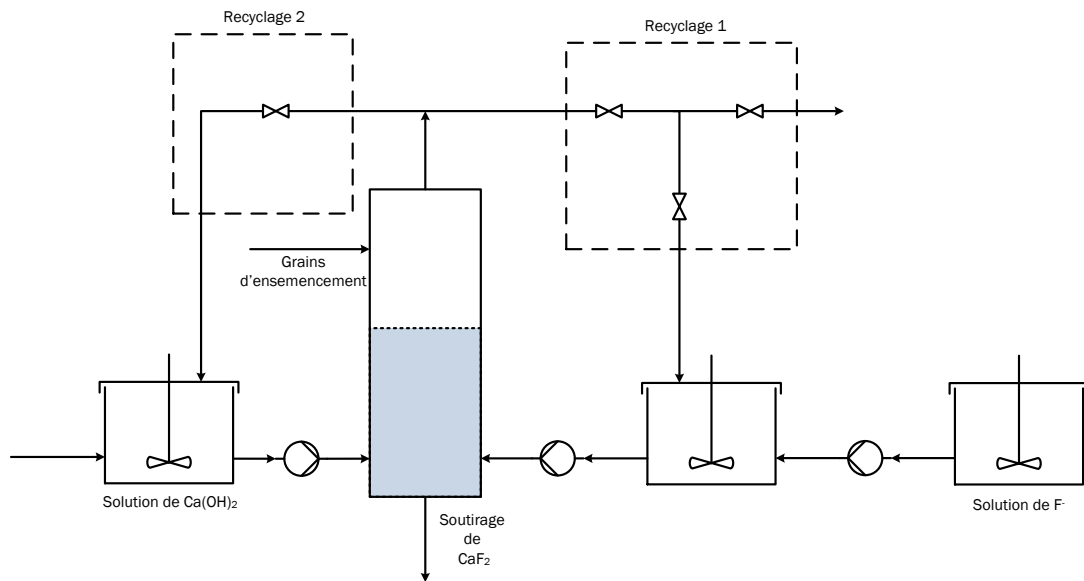
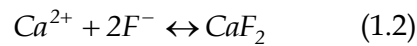
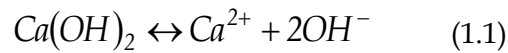


Figure 1.4 : Schéma du montage expérimental utilisé par Aldaco et al. [16].

Les réactions impliquées par le procédé sont similaires, ces réactions sont surtout la dissolution de l'hydroxyde de calcium et la précipitation de la fluorine, décrits respectivement par les équations chimiques 1.1 et 1.2.



Tandis que la fluorine précipite sur les grains de semence grâce au phénomène de nucléation hétérogène, de la fluorine précipite au sein de la solution par nucléation homogène et secondaire, comme représenté dans la Figure 1.5. La nucléation dans la phase liquide et les phénomènes d'abrasion sur le réacteur sont responsables de la formation des particules fines. Du fait de leur taille ces « fines », vont monter au long de la colonne et sortir avec le liquide dans la partie haute du réacteur.

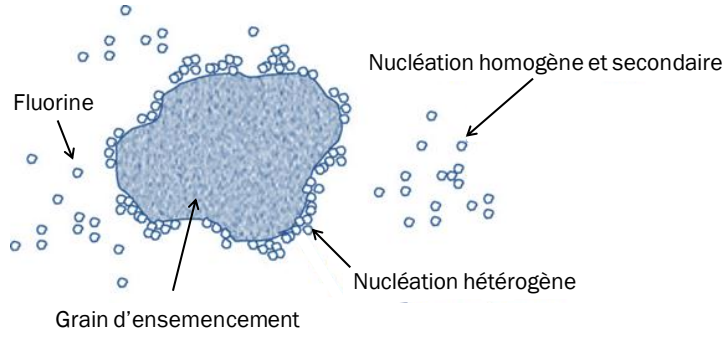


Figure 1.5 : Nucléation homogène au sein de la solution et nucléation hétérogène autour des grains de semence.

L'efficacité de l'élimination des fluorures est déterminée à partir de la mesure de la concentration des « fines » et de la concentration du fluorure qui reste encore en solution à la sortie du réacteur [16]. Pour cela, l'efficacité du procédé est liée à la fraction de fluorure rabattu ( $X$ ), la conversion en produit solide (fluorine synthétique) obtenue ( $X_R$ ) et la fraction de fluor perdu dans les « fines » qui vont sortir du réacteur ( $X_F$ ) sont des variables importantes à être déterminés pendant le procédé. Ces variables sont calculées selon les équations suivantes [17]:

$$X = \frac{w_{F,entrée} - w_{F,sortie}}{w_{F,entrée}} \quad (1.3)$$

$$X_F = \frac{w_{F,fines}}{w_{F,entrée}} \quad (1.4)$$

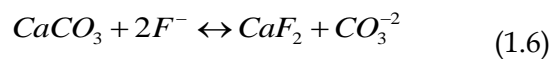
$$X_R = X_F + X \quad (1.5)$$

Les concentrations et les débits molaires à l'entrée et à la sortie du réacteur sont mesurés. Le fluorure présent dans la solution à l'entrée et à la sortie du réacteur, respectivement  $w_{F,entrée}$  et  $w_{F,sortie}$ , est analysé à partir d'une électrode spécifique au fluor. Le fluorure sous forme de « fines » à la sortie du réacteur ( $w_{F,fines}$ ) est déterminé après filtration avec un filtre de 0,45  $\mu\text{m}$  [14].

Les résultats obtenus lors des expériences d'Aldaco montrent que la sursaturation a un effet important sur le processus lié au mécanisme de

germination, sur la formation de « fines » et sur l'efficacité du procédé [13], [14], [16]. La sursaturation étant, à un pH et à un excès de calcium donné, dépendante seulement de la concentration de l'effluent en fluor. Aldaco a constaté que l'augmentation de la sursaturation augmente la production des « fines ». La germination hétérogène (induite par des surfaces autres que la fluorine) exige une sursaturation plus faible que la germination homogène, et ce en raison d'une énergie libre de surface [18]. Ainsi expérimentalement, Aldaco a constaté que le pourcentage des « fines » a augmenté de 10 à 50% pour un changement de la concentration en fluorure à l'entrée de 100 à 300 mg/L. Pour cela, Aldaco a établi que la concentration en fluorure ne devra pas excéder 150 mg/L à l'entrée du réacteur [16]. Pour des effluents plus concentrés en fluor (>150 mg/L), une recirculation de l'effluent doit être appliquée afin de conserver une concentration en fluor dans le fond du réacteur < 150 mg/L, et ce parce que c'est dans cette zone qu'a lieu principalement la réaction. De plus, une seconde recirculation est nécessaire pour obtenir le dosage approprié en calcium.

Afin de vérifier l'influence des grains d'ensemencement, Aldaco a réalisé des essais en utilisant différentes tailles des grains mais aussi différents types de matériel d'ensemencement [13]. L'utilisation de sable siliceux (SiO<sub>2</sub>) et de la calcite (CaCO<sub>3</sub>) ne montre aucun effet sur l'efficacité de l'élimination (X<sub>R</sub>) ni sur le taux de conversion (X) du fluor. Par contre, en utilisant des grains de CaCO<sub>3</sub> il y a conversion en CaF<sub>2</sub>, selon l'équation suivante :



Ainsi, le volume moléculaire de la fluorine (CaF<sub>2</sub>) étant 33 % plus faible que celui de la calcite (CaCO<sub>3</sub>), la conversion laisse donc 33 % de porosité additionnelle à la fluorine, ce qui favorise la diffusion des ions F<sup>-</sup> (entrant) et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (sortant) des particules [19]. Ce phénomène, connu par remplacement [20], [21], explique la structure poreuse des pellets composés de calcite qui s'oppose à la structure lisse des pellets composés de SiO<sub>2</sub>. Le phénomène de remplacement sera discuté ultérieurement

Par rapport à la taille des grains, l'efficacité du procédé (X<sub>R</sub>) diminue avec l'augmentation de la taille des grains. Expérimentalement [13], pour des

particules de calcite variant entre 150 et 300  $\mu\text{m}$  l'efficacité du procédé était de 69 %, alors que pour des particules variant entre 100 et 160  $\mu\text{m}$  l'efficacité retenue était de 75%. En même temps, ce résultat semble trivial car lorsque l'on augmente la taille des particules, on diminue leur surface spécifique et par conséquent leur surface réactionnelle.

### 1.2.1.2. Conversion des particules dans un réacteur à lit fixe

L'élimination du fluorure des eaux usées a été faite par Sato [25] en utilisant une colonne remplie des grains de carbonate de calcium. La réaction en jeu a conduit à la formation de la fluorine qui possédait la même forme et taille que la calcite de départ [25]. Il s'agit d'un phénomène de remplacement (exposé dans la section 1.3). La Figure 1.6 montre l'évolution de la transformation de la calcite en fluorine. Les différentes photographies des stades de la réaction montrent que celle-ci progresse avec un front de réaction très net à partir de la surface du grain.

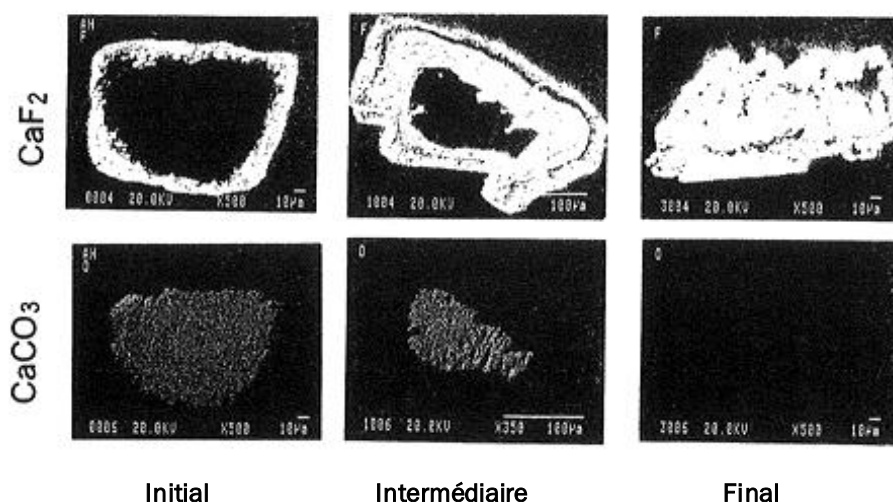


Figure 1.6 : Cartographie X des grains de calcite à différentes stades de la réaction, selon la publication de Sato [25].

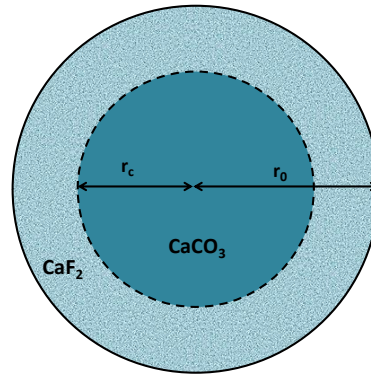


Figure 1.7 : Schéma du grain du modèle du type à cœur rétrécissant.

En s'appuyant sur ces résultats, un modèle à cœur rétrécissant a été proposé (voir section 1.4), comme le montre la Figure 1.7, qui a été discutée antérieurement. Le modèle proposé néglige l'accumulation de fluorure à l'intérieur du grain et considère que la vitesse de réaction correspondant à la quantité de fluorure précipitée sous forme de fluorine ( $-v_p$ ) résulte de la compétition entre les termes suivants :

- ❖ vitesse de diffusion des fluorures dans la couche limite (liquide) en surface externe du grain ;
- ❖ vitesse de diffusion des fluorures dans la couche de fluorine ;
- ❖ vitesse de réaction entre le cœur de calcite et le fluor au niveau de la surface du cœur.

Respectivement, comme Sato considère que le fluorure ne s'accumule pas à l'intérieur du grain et que le toute le calcium est consommé sur place, ces différentes vitesses équivalentes peuvent être exprimés par les équations suivantes où  $-v_p$  est la vitesse globale de la réaction:

$$-v_p = 4\pi r_0^2 k_D ([F^-]_{lit} - [F^-]_{ext}) \quad (1.7)$$

$$-v_p = D_{F^-,couche} \frac{4\pi r_c r_0}{r_0 - r_c} ([F^-]_{ext} - [F^-]_{rc}) \quad (1.8)$$

$$-v_p = 4\pi r_c^2 k_s ([F^-]_{rc} - [F^-]_{eq}) \quad (1.9)$$

Globalement, on peut écrire :

$$-v_p = \frac{4\pi r_0^2}{K_p} ([F^-]_{lit} - [F^-]_{eq}) \quad (1.10)$$

Où  $K_p$ , la résistance globale de la réaction de transformation est le résultat des trois résistances disposées en série, associées aux trois processus évoqués précédemment, décrite par l'équation 1.11.

$$K_p = \frac{1}{k_D} + \frac{r_0 - r_c}{\left(\frac{r_c}{r_0}\right) D_{F^-}} + \frac{1}{\left(\frac{r_c}{r_0}\right)^2 k_s} \quad (1.11)$$

Sato à partir de ses résultats expérimentaux a conclu que la cinétique de la réaction globale est contrôlée par la vitesse de conversion du cœur de calcite, comme indiqué dans la représentation graphique Figure 1.8 ajustant les points expérimentaux qu'il a obtenu à l'équation (1.10). Les droites « théoriques » sont ajustées aux points expérimentaux, par contre quand  $r_c/r_0$  est proche de 1 les valeurs correspondantes à l'ordonnée sont très élevées. Ceci peut être expliqué par la réactivité de surface des grains de calcite, qui sont issus d'un broyage et présentent, de ce fait, une surface externe radicalement différente de la surface ultérieures des particules en cours. De ces résultats expérimentaux Sato a obtenu pour  $k_s$  (équation 1.10) la valeur de  $2,25 \times 10^{-3}$  m/h.

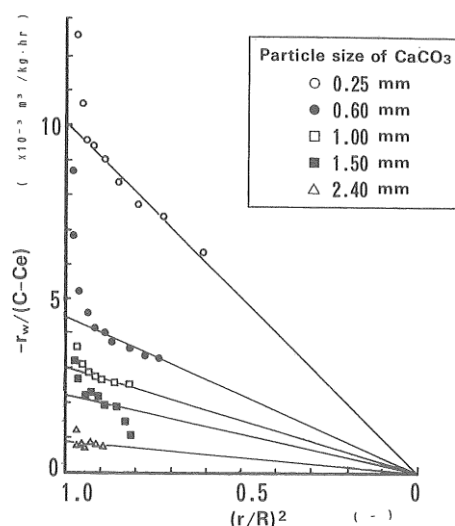


Figure 1.8 : Valeurs expérimentales obtenues par Sato. Relation entre  $-r_w/([F-]_{lit}-[F-]_{eq})$  et  $(r/r_0)^2$ .

### 1.3. La réaction de remplacement des minéraux : Pseudo-morphisme

Quand le minéral formé par une réaction solide/fluide a la même morphologie apparente et la même taille que le solide initial, on peut dire qu'on est en présence d'une réaction de remplacement : le nouveau solide ne fait que se substituer à l'ancien, tout en conservant sa forme. On parle alors de pseudo-morphisme.

Le remplacement de la calcite par la fluorine est un processus naturel très courant qui permet de conserver les fossiles et d'améliorer leur apparence. Cette observation a d'abord été faite par Cookson et Singleton en 1954, puis Grayson en 1956 [20] qui ont ajouté de l'acide fluorhydrique sur les fossiles (carbonate de calcium). Néanmoins, la compréhension du phénomène du pseudo-morphisme remonte à 1920 avec Niggli et postérieurement à 1950 avec les travaux de Kröhnke. Ces auteurs ont distingué trois cas de pseudo-morphisme [20] :

Pseudo-morphisme physique : quand les atomes se déplacent pour donner la nouvelle structure cristalline ;

Changement pseudo-morphique : quand un ion ou un atome du cristal est changé par un ion ou un atome présent dans le milieu de l'entourage ;



Déplacement pseudo-morphique total : changement complet du matériel avec conservation de la forme macroscopique du cristal.

Glover et Sippel en 1962 ont utilisé dans ces expériences plusieurs monocristaux de calcite et ont ajouté de l'acide fluorhydrique, en changeant la taille des monocristaux et la concentration de l'acide [20]. Durant toutes ces expériences les monocristaux de calcite ont été convertis en petit cristaux de fluorine de façon à reproduire la même forme macroscopique que la calcite originale. Pour cela, un espace vide de 33,5% a été créé dans le produit final. Cette réduction de volume total est en effet inévitable pour permettre un échange pseudo-morphique rapide : un espace libre est laissé pour permettre le changement des ions et molécules en solution [20]. Par rapport à la classification faite précédemment, Glover et Sippel considèrent que leur fluorine a été obtenue à partir d'un processus de pseudo-morphisme de changement et que l'ion carbonate de la calcite a été substitué par les deux ions de fluorure.

Plusieurs études et hypothèses ont été proposées en vue de la compréhension des réactions de remplacement pseudo-morphique. Pour Maliva et Siever (1988) [26] la clé du pseudo-morphisme est la préservation de la forme et du volume du cristal d'origine. La préservation texturale est un résultat de l'égalité entre la vitesse de dissolution de la phase d'origine et la vitesse de précipitation de la phase produite. Les analyses de Merino (2001) [26] montrent que les réactions chimiques qui décrivent les réactions de remplacement pseudo-morphique dans les roches doivent être équilibrés en volume, et non pas en quantités molaires, afin que le volume de la phase d'origine soit préservé.

Toutes les réactions de remplacement passent par une interface qui se déplace et qui est associée à un processus couplé de dissolution-précipitation. La porosité varie dans ce type de réactions, ce résultat n'étant pas seulement lié au changement du volume molaire solide entre la phase d'origine et la phase finale. En effet, une partie du matériel de la phase d'origine est perdue dans la phase fluide, par dissolution. Si le remplacement se fait de la surface vers l'intérieur de la particule, sa forme d'origine va être préservée et, en même temps, il y aura formation de porosité puisque la quantité reprécipitée est inférieure à la quantité dissoute [26]. La formation de la porosité dépend donc de deux facteurs : de la différence entre le volume molaire de la phase d'origine et la phase finale et de leur solubilité relative dans le fluide. Le changement du

volume molaire, allié à la différence de solubilité entre les phases conduit à un déficit volumique relativement au cristal d'origine. Si le volume molaire change, mais qu'il n'y a pas de différence entre les solubilités le volume total se préserve et, dans ce cas, il n'y a pas de la formation de porosité dans la phase produite. Ainsi, la réaction ne peut pas se poursuivre avec ce type de mécanisme car elle n'est pas alimentée : la phase d'origine se « blinde » et le fluide ne peut plus pénétrer dans la particule d'origine et donc plus réagir avec elle.[27].

#### **1.4. Le modèle à cœur rétrécissant**

Une particule sphérique de rayon initial  $r_0$  est mise en contact avec un fluide. La réaction se produit au niveau de la surface de contact et à mesure qu'elle progresse entre A, le réactif dissous et B, le solide constituant les particules initiales, le front de réaction avance vers l'intérieur du grain en laissant une couche des produits solides inertes (la couche des cendres) [28].

Dans le modèle à cœur rétrécissant, représenté par la Figure 1.9, initialement développé par Yagi (1955) et Kuni (1961) cinq étapes sont considérées successives pendant la conversion du solide :

- 1) Diffusion du fluide réactif à travers de la couche de film fluide autour de la particule solide ;
- 2) Pénétration et diffusion du fluide réactif à travers la couche de cendres à la surface du cœur non réagi de la particule ;
- 3) Réaction entre le fluide A et le cœur résiduel du solide B à sa surface ;
- 4) Diffusion des produits à travers la couche de cendres jusqu'à la surface extérieure ;
- 5) Diffusion des produits à travers de la couche de film vers l'extérieure.

Les étapes précédentes ne sont pas toujours présentes dans toutes les situations. Dans le cas où aucun produit gazeux n'est formé les étapes 4 et 5 ne

contribuent pas directement à la résistance de la réaction. Ainsi, comme la réaction étudiée pendant ce travail ne forme pas des produits gazeux, les équations cinétiques suivantes concerneront seulement les contrôles cinétiques par les étapes 1 à 3.

Les équations cinétiques exposées ci-dessus pour le modèle à cœur rétrécissant [29] prennent en compte la stœchiométrie suivante:



La vitesse de réaction est exprimée comme la quantité de B transformé par unité de volume de particules et par unité de temps [28]. Cette définition est extrêmement importante car elle définit en pratique toutes les définitions de concentrations impliquées.

$$v = -\frac{1}{bV_p} \frac{dn_B}{dt}$$

Nous considérons  $X_B$  le taux de conversion du solide B comme [28] :

$$X_B = 1 - \frac{n_B}{n_{B0}}$$

En fonction du rayon nous aurons [28]:

$$X_B = 1 - \left( \frac{r_c}{r_0} \right)^3$$

$$\frac{r_c}{r_0} = (1 - X_B)^{1/3}$$

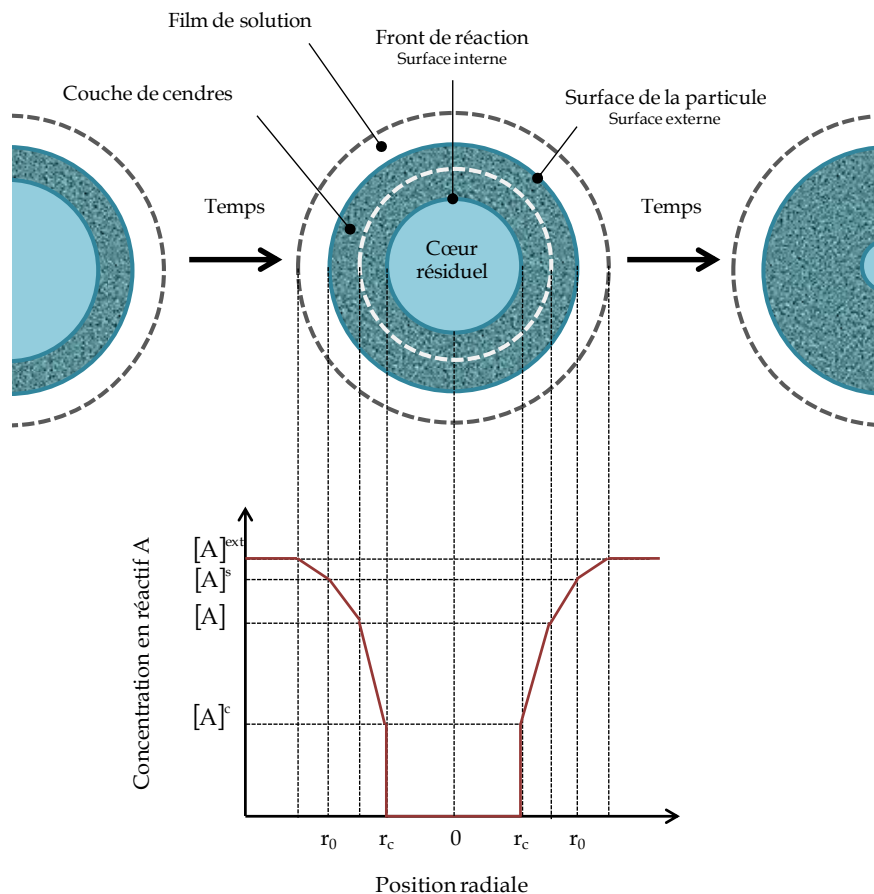


Figure 1.9 : Représentation du profil de concentrations du réactif A pour une particule à cœur rétrécissant sans changement de taille.

#### 1.4.1. Contrôle cinétique par la diffusion du réactif A dans le film fluide : Régime de transfert externe

L'apport extérieur du réactif A est limité par le transfert externe, ainsi la concentration du réactif est très faible à la surface du grain, comme illustré par la Figure 1.10. Ainsi :

$$v_D = \frac{3k_D[A]_{\text{ext}}}{r_0} \quad (1.13)$$

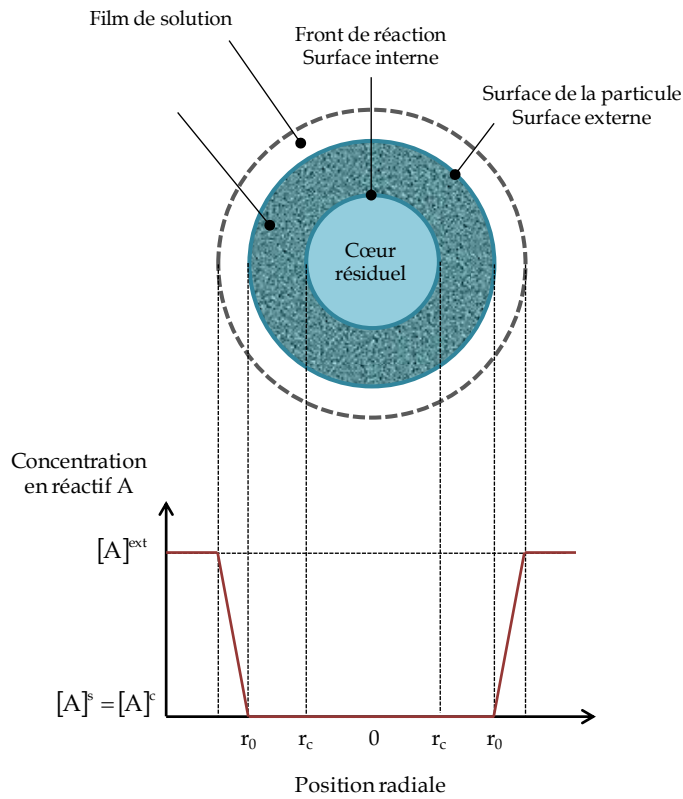


Figure 1.10 : Représentation du profil de concentrations du réactif A quand la diffusion à travers du film fluide est l'étape limitant.

#### 1.4.2. Contrôle cinétique par la diffusion du réactif A dans la couche de cendres : Régime de diffusion interne

Dans ce type de régime l'apport du réactif est limité par la diffusion dans la couche de cendres qui enrobe le cœur résiduel de produit B. La Figure 1.11 illustre le profil des concentrations du réactif A :

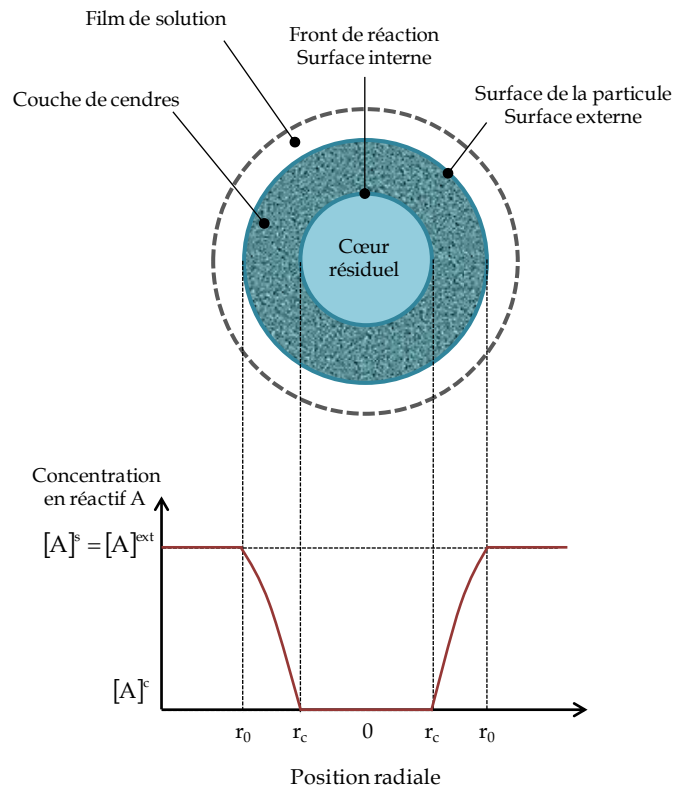


Figure 1.11 : Représentation du profil de concentrations du réactif A quand la diffusion à travers de la couche de cendres est l'étape limitant.

Dans ce cas limite, l'équation qui décrit la vitesse de réaction est donné par :

$$v_i = \frac{3D_{e,A}[A]_{\text{ext}}}{r_0^2} \frac{(1 - X_B)^{1/3}}{1 - (1 - X_B)^{1/3}} \quad (1.14)$$

#### 1.4.3. Contrôle cinétique par la réaction de surface : Régime chimique

La Figure 1.12 représente les profils de concentration du réactif A pour le cas où la cinétique de la conversion est contrôlée par la réaction chimique. Dans ce cas, il est évident que ni la couche limite ni la couche de cendres n'affectent la réaction. La vitesse en régime chimique pour une réaction de premier ordre s'écrit selon :

$$r_c = \frac{3k_s[A]^{\text{ext}}(1-X_B)^{2/3}}{r_0} \quad (1.15)$$

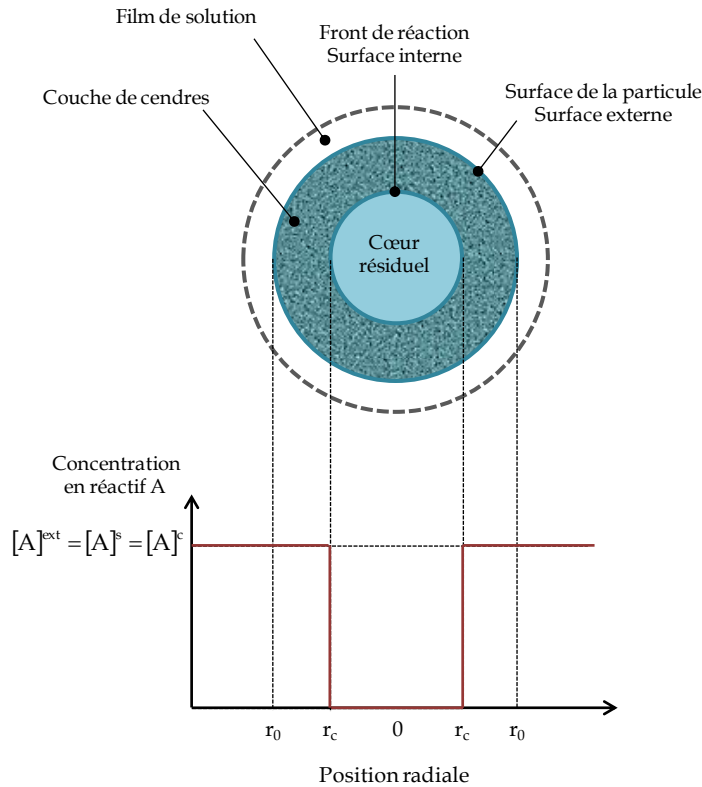


Figure 1.12 : Représentation du profil de concentrations du réactif A quand la réaction chimique à la surface du cœur est l'étape limitant.

#### 1.4.4. Contrôle mixte

Les cas précédents considèrent de façon simplifiée que la réaction de conversion est cinétiquement dominée par un seul type de limitation cinétique. Néanmoins, l'évolution dynamique de la conversion peut faire varier l'importance de chaque mécanisme de transfert de matière au cours du temps. Par exemple, avec l'avancement de la réaction la surface du cœur résiduel diminue, cette diminution fait augmenter la résistance à la réaction chimique. Pour la couche de cendres, la couche est presque inexistante au début de la réaction et au fur et à mesure elle augmente avec le temps. L'augmentation de la couche favorise l'augmentation de la résistance au transfert. Il faut remarquer aussi que pour une particule de taille constante pendant la conversion, le

contrôle exercé par le film fluide reste constant, son importance relative face aux autres résistances va donc pouvoir changer au cours du temps.

Dans le cas d'un contrôle mixte, on montre après intégration des vitesses réactionnelles que n'importe quelle étape de la conversion la vitesse de réaction est donnée par l'expression (1.16) décrivant l'association sérielle des résistances aux transferts de matière au cours de la conversion.

$$v = \frac{3[A]^{\text{ext}}}{r_0} \left( \frac{1}{k_D} + \frac{r_0}{D_{e,A}} \left( \frac{1}{(1-X_B)^{1/3}} - 1 \right) + \frac{1}{k_s(1-X_B)^{2/3}} \right)^{-1} \quad (1.16)$$

## 1.5. Le réacteur à lit fluidisé chez Comurhex

En 1999 la société néerlandaise DHV a réalisé des essais sur un pilote à lit fluidisé sur la demande de Comurhex. Le pilote était constitué d'un réacteur de 5 cm de diamètre, de deux pompes (débit compris entre 1 et 4 L/h) qui permettaient l'injection de l'effluent fluoré et du chlorure de calcium en pied de colonne et d'une pompe pour la recirculation d'une partie de la surverse vers le pied de colonne (débit compris entre 78 et 98 L/h) [22]. Cette pompe permettrait en même temps de garantir la fluidisation du lit des particules. Afin de récupérer des « fines » qui sont susceptibles de se former lors de ce procédé, un filtre à sable/anthracite (diamètre 10 cm) était installé sur la recirculation.

A chaque démarrage, le réacteur était rempli avec une amorce de sable de quartz (hauteur environ 80 cm) composé par des particules entre 0,2 et 0,6 mm. Au cours de l'opération, le soutirage du solide a été effectué périodiquement en pied de colonne. Pour cela des grains de sable de quartz étaient ajoutés afin de compenser l'amorce enlevée.[22]

Pendant ces essais il a été possible d'éliminer le fluorure présent dans un effluent fluoré réel ( $[F^-] = 4 \text{ g/L}$ ). De ce fait, après traitement, la concentration en fluorure finale s'est avérée inférieure à 15 mg/L, valeur très satisfaisante. Pourtant, le rendement de ce procédé reste encore très sensible aux conditions de mélange. Ainsi, il peut varier de 50 à 95%. Par exemple, une augmentation du rendement du procédé a été observée avec un faible débit de



réactif et des points d'injection effluent fluoré/chlorure de calcium éloignées l'un de l'autre.

Les essais ont été concluants avec un excès de calcium très proche de la stœchiométrie (Ca/F entre 0.502 et 0.53), mais la concentration d'ions calcium libres mesurée était plus faible que la concentration théorique. Cette différence a été attribuée à la présence de carbonates dans l'effluent.

Pour renforcer l'idée d'améliorer le procédé de traitement des effluents fluorés, Comurhex s'inspire cette fois-ci de la précipitation liquide/solide des oxydes d'uranium réalisée en lit fluidisé dans les usines d'Areva du Niger et du Kazakhstan.

En comparant au procédé de précipitation employé actuellement sur site industriel (notamment la précipitation d' $\text{UO}_4$ ) les caractéristiques physico-chimiques du produit formé ne sont pas favorables pour Comurhex. En effet la différence de masse volumique entre l'agent fluidisant et le produit formé n'est que de l'ordre de 1 kg/L alors que dans le procédé de précipitation des oxydes d'uranium, elle est trois fois plus importante. Ceci requiert une maîtrise plus délicate de la fluidisation pour le procédé Comurhex.

Or, en 2006, des essais préliminaires permettant de déterminer la faisabilité du procédé ont été réalisés au SEPA (Service d'Etudes de Procédés et d'Analyses) de Limoges. Les résultats ayant été jugés encourageants, et sur la base du pilote utilisé au SEPA, des campagnes d'étude plus approfondies ont été conduites sur le site de Comurhex à Pierrelatte.

### **1.5.1. Les campagnes expérimentales**

Les premières campagnes des essais réalisées à Comurhex ont été réalisées sur une installation, représentée sur la Figure 1.13. Le réacteur (capacité 80 L) est composé d'une colonne surmontée de deux décanteurs qui permettent de travailler à deux hauteurs de lits différentes. Leur rôle est de casser le débit de liquide et donc de réduire la vitesse de fluidisation de façon à limiter l'envolement de fines. La hauteur de la recirculation est adaptable (courbe pointillée). Aux vu des valeurs des débits de réactifs introduits la pompe de recirculation est essentielle au bon maintien de la fluidisation. En effet c'est cette pompe qui nous permet d'adapter les débits de fluidisation. Les

dimensions des différentes parties du réacteur sont présentes dans le Tableau 1.1.

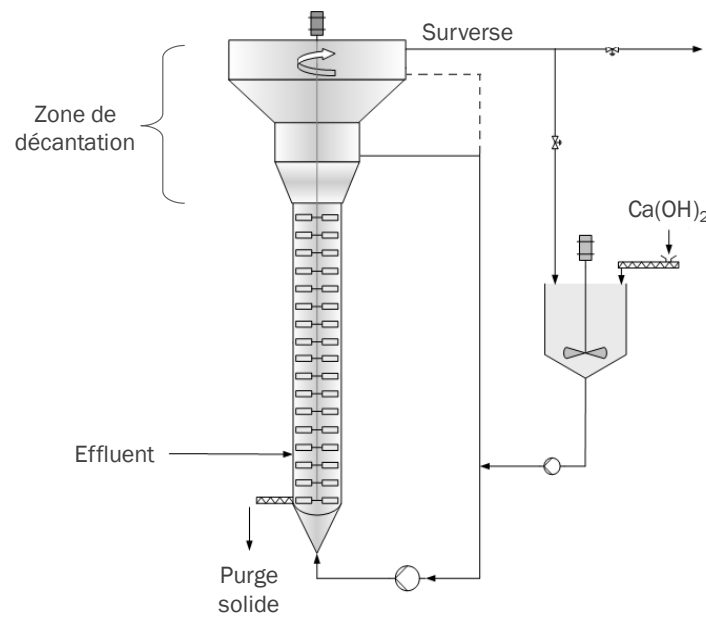


Figure 1.13 : Réacteur à lit fluidisé utilisée dans les premiers essais Comurhex.



Figure 1.14 : Photographie du réacteur à lit fluidisé. La couleur marron correspond à la boue de fluorine formée pendant l'expérience.

Tableau 1.1 : Dimensions du réacteur à lit fluidisé.

|             | Hauteur (cm) | Diamètre (cm) |
|-------------|--------------|---------------|
| Colonne     | 100          | 10            |
| Décanteur 1 | 46           | 28            |
| Décanteur 2 | 32           | 50            |

L'objectif de l'installation mise en place a été de traiter des effluents chargés en fluorure ( $[F^-] = 30 \text{ g/L}$  ; sur une gamme de débit variant entre 2 et 5 L/h) en les faisant réagir avec une suspension d'hydroxyde de calcium ( $[Ca(OH)_2] = 177 \text{ g/L}$ ). Le procédé doit produire une fluorine présentant de bonnes propriétés granulométriques permettant de faciliter la filtration et avec une faible humidité pour limiter le volume des déchets produits.

Pour la campagne réalisée en 2007 [23] une étude paramétrique a été réalisée afin de vérifier l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur la qualité du solide obtenu. Par exemple, en changeant le positionnement des alimentations, ou les débits d'introduction des réactifs, la qualité des solides obtenus est maintenue. Aussi, en effectuant un soutirage intermittent à la place d'un soutirage régulier les solides ne changent pas leur qualité. Également, les changements de la vitesse de recirculation et de la stœchiométrie des réactifs à l'entrée ne se sont pas des paramètres déterminants de la qualité du solide.

Les analyses granulométriques effectuées sur la fluorine obtenue, comme on peut vérifier sur la Figure 1.15, montrent l'existence de particules de petite taille ( $d < 10 \mu\text{m}$ ) et, surtout, une distribution bimodale des tailles.

Globalement, lors de ces expériences, Ricolfi a été confronté à deux familles de taille de particules. Une famille de « fines » ( $d < 10\mu\text{m}$ ) et une famille composée de « grosses » particules ( $d > 10\mu\text{m}$ ). Les « fines » posent toujours des problèmes lors de la fluidisation, car elles risquent d'être en grande partie entraînées par le fluide et de sortir dans la surverse du réacteur. Elles sont également source de difficultés à la filtration. La filtrabilité croît en effet avec la taille et la présence des fines augmente les risques de colmatage des filtres.

La première campagne expérimentale a montré que la fluorine produite n'était pas idéale pour la fluidisation, du fait d'une grande présence de « fines ». Ainsi, les campagnes qui ont été réalisées ultérieurement ont été conçues de manière à minimiser la production des « fines ».

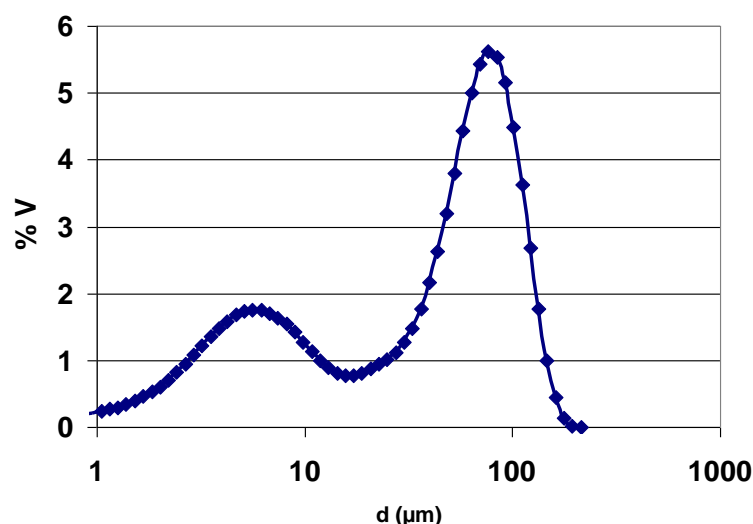


Figure 1.15 : Distribution granulométrique de la fluorine obtenue après 70 h d'expérience lors de la campagne des essais en 2007. Essai réalisé sans excès stœchiométrique ( $Ca/F = 0.5$ ) avec un effluent synthétique ( $[F] = 20 \text{ g/L}$ ).

Une deuxième campagne a été réalisée entre octobre 2007 et mars de 2008. Cette campagne d'expériences a eu pour but l'obtention de particules de plus grande taille, pour ainsi mieux contrôler la fluidisation du solide dans le réacteur, et éviter ainsi les problèmes d'envolement. Pour cela, il a été supposé que l'agglomération des particules était le phénomène responsable de l'existence de grandes particules. De ce fait, les essais sur le réacteur à lit fluidisé ont permis d'obtenir un fonctionnement maîtrisé de la charge en solide. La boue est constituée de fluorine à plus de 80% (cible 70%) mais la granulométrie n'est pas monomodale et il n'a pas été possible de trouver les paramètres susceptibles de favoriser la croissance par agglomération davantage que la croissance des fines par nucléation primaire.

L'analyse granulométrique par diffraction laser et les observations faites au MEB ont donc permis à ce stade de l'étude de penser à deux mécanismes activés (c'est à dire liés à la sursaturation) entrant en compétition lors des phénomènes de précipitation de fluorine : les mécanismes de nucléation primaire conduisant à la formation de fins cristaux denses et les mécanismes d'agglomération conduisant à formation d'agglomérats poreux et fragiles.

Pendant cette campagne d'essais, un réacteur de précipitation a été mis en place pour recycler les « fines » en essayant de les faire croître. Pour cela, les « fines » sont séparées des grosses particules, puis conduites dans le réacteur.

Néanmoins, il a été observée une décroissance avec le temps de la taille des agglomérats, et non pas une croissance, contrairement à ce qui avait été envisagé.

Également, comme cela avait été observé lors de la première campagne des essais, le solide obtenu ne présente pas une granulométrie monomodale. La Figure 1.16 montre que tout au long d'une expérience il existe toujours deux familles des particules, les « fines » et les grandes particules.

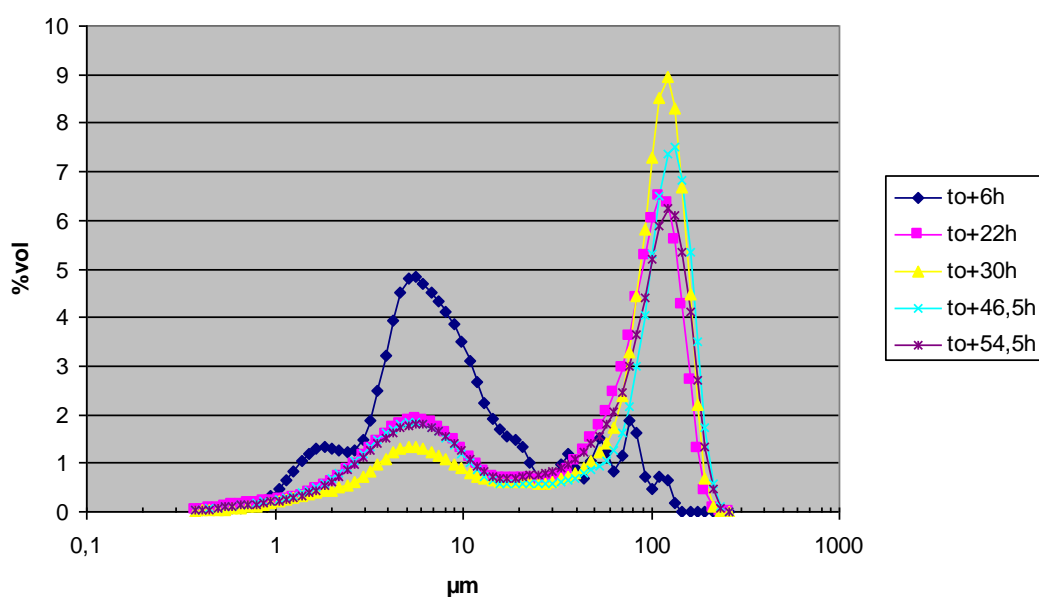


Figure 1.16 : Distribution granulométrique du solide déchargé lors d'une expérience pendant la deuxième campagne des essais de Comurhex.

Malgré la production des « fines » qui est un inconvénient de la technique de précipitation en lit fluidisé, il a été possible d'obtenir des boues constituée à plus de 80% de fluorine (contre 50% actuels obtenus en réacteur batch) avec une réduction significative de l'excès de chaux par rapport aux conditions actuelles (10% au lieu de 80%). Cette optimisation de la quantité de chaux devrait permettre une réduction d'environ 200 tonnes de boues par an (hors réduction teneur en eau). En conséquence de ces résultats motivants par rapport à la consommation des matières premières, des nouvelles campagnes des essais ont été réalisées par la suite pour mieux comprendre le procédé et pour pouvoir valider telle technologie.

La campagne des essais suivante a permis d'observer les mêmes problèmes par rapport à la granulométrie de la fluorine obtenue. Malgré les problèmes de granulométrie rencontrés, les résultats satisfaisants obtenus sur réacteur de 80 L ont permis à la R&D de Comurhex de poursuivre plus avant les recherches dans une dernière campagne d'essais sur un pilote d'échelle réduite (volume de 7 L), représenté sur la Figure 1.17. Ce réacteur contient seulement un décanteur (diamètre 16 cm) surmontant une colonne (diamètre 8 cm), contrairement au réacteur précédent qui possédait deux décanteurs.



*Figure 1.17 : Photographie du réacteur à lit fluidisé.*

Les essais effectués sur l'installation du mini-pilote à lit fluidisé (réacteur de 7 L) ont donné des résultats satisfaisants. Tout d'abord, le composé majeur des boues produites est bien la fluorine,

Tableau 1.2. Du point de vue économique ce résultat est satisfaisant car les boues de fluorine seront traitées par ailleurs. Le coût de ce dernier traitement va donc être surtout dédié au traitement de la fluorine (environ 97,5% de la totalité).

*Tableau 1.2 : Composition des boues de fluorine obtenues par Comurhex [24]*

|                                    | Avant lavage | Après lavage |
|------------------------------------|--------------|--------------|
| <b>CaF<sub>2</sub></b>             | 88%          | 97,5%        |
| <b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>          | 7%           | 2,5%         |
| <b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> | 3%           | -            |
| <b>KCa(CO)<sub>3</sub>F</b>        | 2%           | -            |

Pour une meilleure maîtrise du fonctionnement du réacteur à lit fluide, la granulométrie du solide obtenu est un paramètre important. Le choix de la vitesse de fluidisation va dépendre de la taille des grains. Pour préciser les conditions de fonctionnement du réacteur, des échantillons de boue ont été prélevés pendant les essais et analysés. A chaque essai des profils granulométriques étaient étudiés de manière à vérifier les paramètres qui ont une influence sur la taille des grains, Figure 1.18, et Figure 1.19.

Malheureusement pour la détermination de la taille des grains, la méthode choisie n'était pas la plus adéquate : on sait que le tamisage n'est pas fiable lorsque la taille du grain devient inférieure à environ 40/50  $\mu\text{m}$ , car les effets électrostatiques peuvent empêcher les petites particules de tomber vers le tamis inférieur. Également, le protocole de préparation des échantillons était inapproprié car après filtration les solides obtenus ont été lavés, séchés puis broyés. Ces étapes conduisent à l'obtention des grains qui ont subi des traitements mécaniques importants susceptibles de les modifier (par brisure en particulier.) Pour les autres campagnes d'essais, la méthode de mesure choisie a été la granulométrie à diffraction laser.

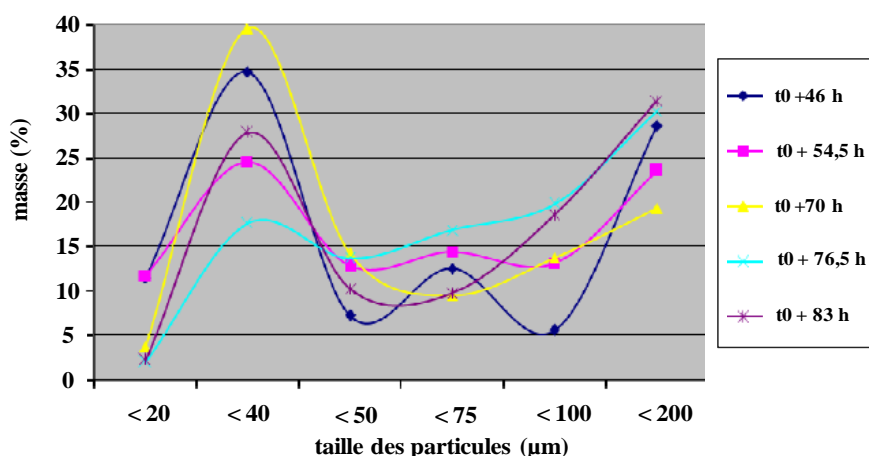


Figure 1.18 : Profil granulométrique des solides obtenus (majoritairement  $\text{CaF}_2$ ) à différents temps de fonctionnement [24].

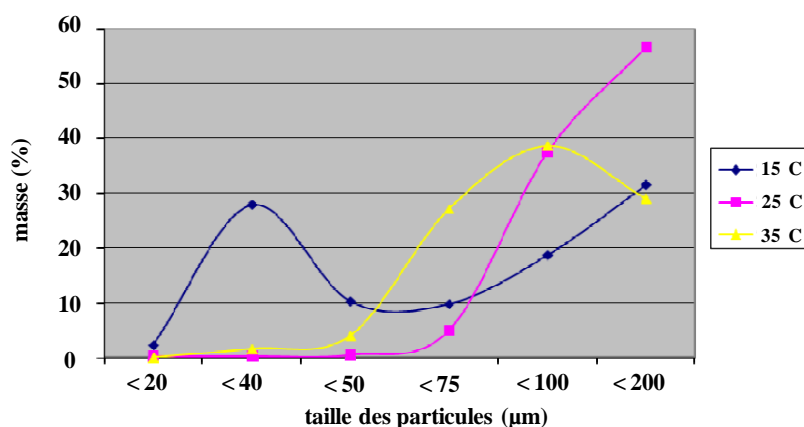


Figure 1.19 : Profil granulométrique des solides obtenus (majoritairement  $\text{CaF}_2$ ) en fonction de la température [24]

Les essais réalisés pendant cette campagne ont montré la robustesse du réacteur à lit fluidisé. En effet, ces essais ont confirmé les résultats obtenus précédemment sur le réacteur de 80 L.

Néanmoins, les phénomènes qui se produisent dans le réacteur et les mécanismes des réactions de la précipitation mise en jeu restent à comprendre. Par la suite, notre objectif sera donc la clarification et compréhension de ces phénomènes.



## 1.6. Conclusions

Les cas précédents permettent de définir les objectifs principaux de nos travaux. Adalco [10] propose un procédé en lit fluidisé avec amorce. La précipitation de fluorine est réalisée en milieu neutre (Ca est introduit sous forme de lait de chaux, mais F sous forme de HF). Dans cette étude, la précipitation est effectuée en milieu très dilué de sorte que les taux de sursaturation restent modérés. Lorsque l'effluent est concentré ( $> 150 \text{ mg/l}$ ), une recirculation de la surverse est mise en place pour limiter la sursaturation. Ces conditions opératoires sont loin d'être comparables aux conditions de Comurhex. Par ailleurs, le domaine exploré par Tai et al. [15] est celui qui se rapproche le plus des conditions Comurhex, du point de vue de la chimie. Les valeurs des concentrations en F et Ca aux différents piquages sont représentées sur la Figure 1.20 et comparées aux seuils de nucléation de Tai et al. [15].

Les valeurs de la sursaturation dans le procédé Comurhex ne peuvent pas être évaluées puisque que la courbe qui représente l'équilibre avec la fluorine n'est pas bien définie. Mais la figure 1.20 montre que les compositions Comurhex dessinent en gros un nuage parallèle aux droites d'iso-saturation, ce qui suggère que le mécanisme de germination-croissance de la fluorine est limitant. Afin de déterminer où sont positionnés les points expérimentaux de Comurhex par rapport aux courbes d'équilibre, il faut d'abord faire une étude thermodynamique du système en jeu.

Un point important dans le procédé Comurhex est la concentration de portlandite dans la suspension qui alimente le réacteur. Cette dernière est très supérieure ( $\sim 100 \text{ g/L}$ ) à la solubilité de la portlandite dans l'eau pure ( $0,6 \text{ g/L}$ ). Il est donc attendu que les particules de portlandite constituent la masse principale de chaux apportée. Nous pouvons donc nous poser la question de savoir si l'on a affaire à une conversion de la portlandite en fluorine, comme pour le cas de Sato [25], plutôt qu'à une précipitation à partir des solutés. Si c'est le cas, une limitation par diffusion dans le solide peut éventuellement intervenir dans la cinétique de conversion. Pour comprendre comment la fluorine est formée dans le procédé Comurhex, il est nécessaire de faire une étude de la réaction afin de dévoiler les mécanismes en jeu. En effet, dans la littérature aucun procédé n'est étudié dans les mêmes conditions.

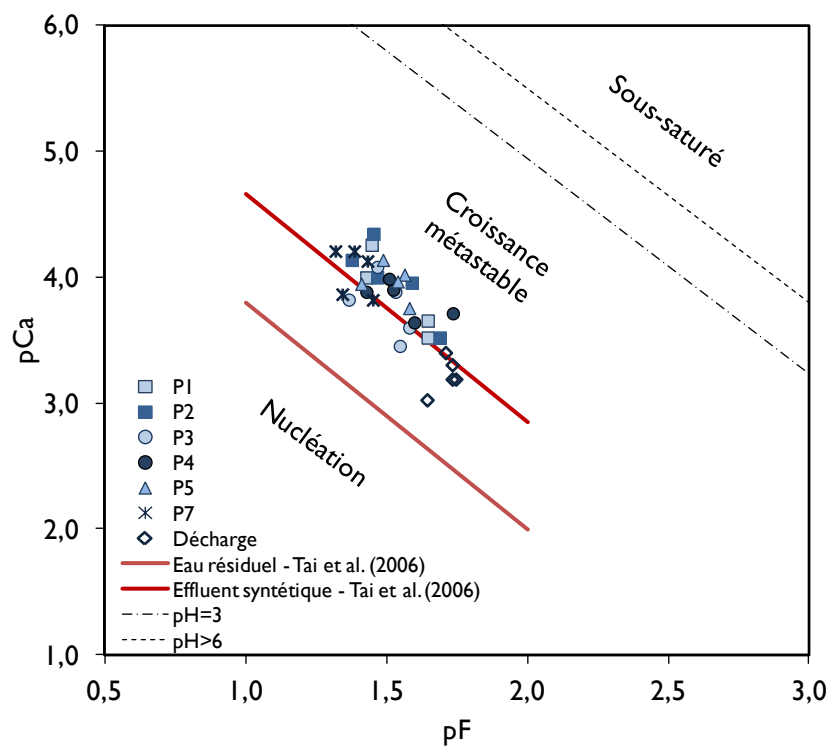


Figure 1.20 : Valeurs de Ca et F aux différents piquages (P1 bas du réacteur - P7 surverse) du réacteur à LF de Comurhex (campagne de 2008). Comparaison avec les régions métastable pour le fluorure de calcium déterminées par Tai et al.[15].



## Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes

---

Pour atteindre les objectifs définis dans le cadre de cette thèse, plusieurs types d'expériences ont été réalisés. Trois types de dispositifs ont été conçus pour pouvoir explorer les mécanismes de la précipitation sous différents points de vue :

- ❖ Détermination de la solubilité des minéraux (fluorine, portlandite) dans le système ;
- ❖ Mise en œuvre de la réaction de formation de la fluorine ;
- ❖ Expérimentation de la réaction semi-continue de précipitation sur un mini-pilote à lit fluidisé.

La première partie des expériences réalisées est indispensable pour établir un modèle de formation de la fluorine. En littérature il n'existe pas de données de la solubilité des minéraux (portlandite, fluorine) dans le système étudié ( $\text{CaF}_2$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{KOH}$ - $\text{CaCO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) . Pour cela, le dispositif a été conçu de façon à déterminer les données nécessaires à l'établissement d'un modèle thermodynamique permettant de déterminer la solubilité du système, en faisant varier la concentration en  $\text{KOH}$  et la température du milieu. La deuxième partie expérimentale, aussi indispensable pour l'établissement d'un modèle décrivant la formation de la fluorine, vise à obtenir des données expérimentales sur le déroulement cinétique de la réaction afin de caractériser les mécanismes impliqués. Pour cette partie une caractérisation des solides obtenus a été importante pour aider à la compréhension de la réaction. Finalement, la troisième partie expérimentale plus laborieuse du point de vue des quantités des réactifs à gérer a été effectuée sur un pilote à lit fluide en régime semi-continu. Les essais sur ce réacteur étaient à la base planifiés pour comprendre la formation de la fluorine dans ce type de réacteur, et pour comparer la granulométrie des solides obtenus dans les deux cas. Ces essais ont aussi eu pour but de les comparer à ceux de COMURHEX en début de 2009.

Pour mieux comprendre les trois parties expérimentales, dans ce chapitre tous les montages expérimentaux seront décrits, ainsi que les conditions

opératoires et certaines parties des protocoles. Des protocoles plus détaillés peuvent être consultés dans les Annexes.

Tout d'abord avant de commencer chaque partie expérimentale, il faut souligner la difficulté du système étudié. Le système est très basique ( $\text{pH} = 14$ ), et les techniques et les matériaux ont été soigneusement choisis et définis. De plus, la présence de fluorure interdit l'utilisation du verre et d'acides à cause du risque important de formation d'acide fluorhydrique. Une autre contrainte pendant la préparation des solutions et suspensions de ce système provient de la concentration en KOH. La solution de KOH devra être préparée à l'avance pour pouvoir refroidir pendant quelques heures avant d'être manipulée.

## **2.1. Montages expérimentaux**

### **2.1.1. Partie Equilibre - Expériences de solubilité**

Après avoir testé un dispositif expérimental « ordinaire » pour la détermination des solubilités des solides (un simple réacteur avec prélèvements réalisés de façon régulière), le protocole expérimental a dû être optimisé. Pour cela, un nouveau dispositif expérimental a été conçu pour prendre en compte le diagramme présenté dans la Figure 2.1.

La nouvelle configuration expérimentale est inspirée par le souci d'explorer une large gamme de compositions du système pour chaque concentration en KOH (10, 50, 100 et 200 g KOH/kg de l'eau) et à différentes températures (10, 25, 35°C), selon la répartition schématisée dans le diagramme ternaire. ci-dessous dix compositions différentes du système peuvent être évaluées pour chaque concentration en KOH. Les compositions représentées par les cinq points verts dans la partie haute du triangle permettent d'étudier le système lorsqu'il est saturé en portlandite. Les compositions représentées par les cinq points verts dans la partie basse du triangle (en-dessous de la ligne  $\text{CaCO}_3\text{-CaF}_2$ ) seront au contraire sous-saturées en portlandite. L'intérêt d'étudier les différentes zones de ce diagramme ternaire réside dans la grande diversité des degrés de sur/sous-saturation en minéraux selon la localisation spatiale de la maille dans le réacteur à lit fluidisé.

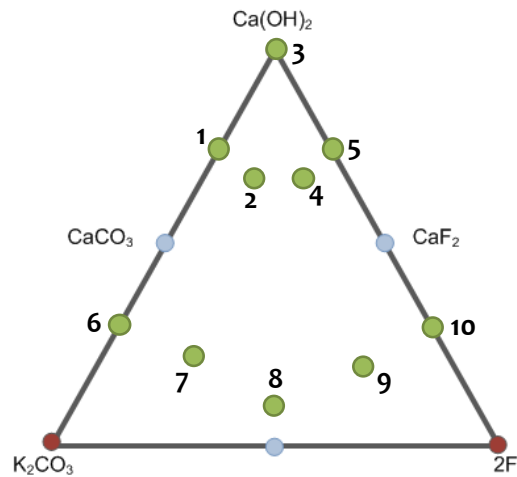


Figure 2.1 : Diagramme représentative du système à étudier. compositions des échantillons utilisés pour explorer les équilibres à un, deux ou trois solides dans le système  $H_2O$ ,  $KOH$ ,  $Ca$ ,  $C$ ,  $F$ . Les rapports de masse solide / solution de  $KOH$  sont de l'ordre de 1/5

Comme mentionné antérieurement, l'étude des courbes d'équilibre a été basée sur la Figure 2.1. Des flacons en *Teflon*®, représentés en Figure 2.2, ont été remplis de façon à représenter chacun des dix points du diagramme. Chaque flacon contient une proportion des minéraux et des ions correspondant à sa position dans le diagramme. Par exemple, le point 3 correspond à une solution de  $KOH$  et portlandite, le point 8 représente la même quantité molaire de carbonate et fluorure et une faible quantité de portlandite dans une solution de  $KOH$ .

Pour chaque point du diagramme au moins deux flacons ont été préparés afin de garantir la reproductibilité de la mesure obtenue, et deux prélèvements ont été faits sur chaque flacon de façon à garantir que la filtration des solides était bien réalisée.

Le montage expérimental est constitué par un bac rempli d'eau qui est connecté à un bain thermostaté, Figure 2.2. Dans ce bac, les flacons sont mis en place dans une structure en plastique qui permet aux flacons de rester à la même place sans risque de flottement. Les flacons dans le bac sont maintenus pendant au moins un mois et demi à la même température. Pour suivre la température du bain un thermocouple connecté à un ordinateur a été mis en place.

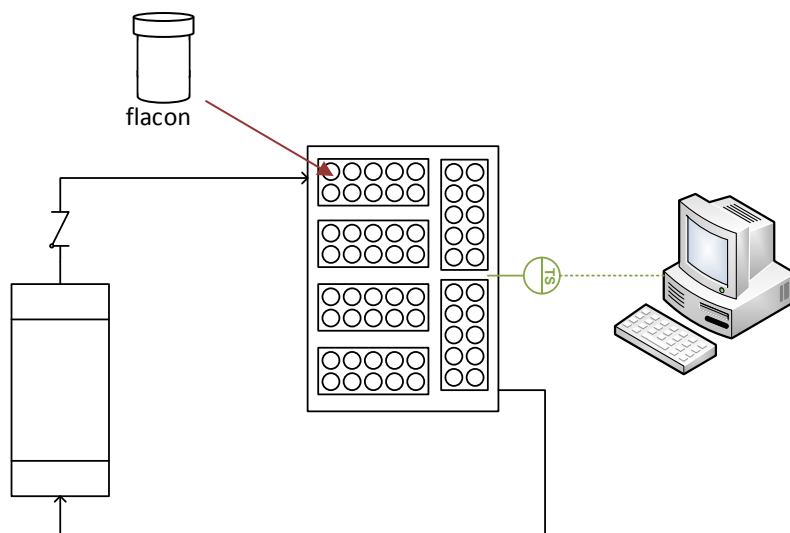


Figure 2.2 : Montage expérimental mis en place pour la détermination des courbes d'équilibre du système étudié. Les cercles correspondent aux flacons dans le bac. Un clapet anti retour en aval du bain thermostaté permet d'éviter le retour de l'eau en cas de coupures de courant.

Dans ce montage expérimental, les mélanges dans chaque flacon ne sont pas agités au cours du temps. L'agitation permettrait évidemment d'atteindre l'équilibre plus vite, sans agitation l'équilibre est obtenu lentement, par diffusion. Une fois par semaine tous les flacons sont agités pour faciliter le mélange. L'obtention de l'équilibre avec la calcite est longue, mais peut être accélérée par ajout de  $K_2CO_3$  [30], comme représenté sur le diagramme de la Figure 2.1.

### 2.1.2. Partie Cinétique

Pour l'étude cinétique les expériences ont été réalisées dans des réacteurs du type parfaitement agités (RPA). Les réacteurs, chacun de trois litre et demi, sont en acier avec un revêtement en HALAR®. Dû à l'agressivité du milieu d'étude, le choix de ce type de revêtement était nécessaire pour pouvoir utiliser le réacteur dans les conditions de pH sévère.

La fermeture de chaque réacteur est garantie par un couvercle en acier avec revêtement en HALAR®. Celui-ci est fixé à une armature fixée sur le support de l'installation qui permet le montage et le démontage du réacteur au cours des expériences et la maintenance de l'équipement. La fermeture du réacteur est obtenue en ajustant autour de celui-ci et du couvercle un collier en acier. Les

couvercles des réacteurs ont été conçus de façon à pouvoir fixer les accessoires suivants :

- ❖ Agitateur mécanique ;
- ❖ Termocouple ;
- ❖ Canne de prélèvement ;
- ❖ Quatre contre-pales.

La bonne homogénéisation est assurée par la présence d'un agitateur avec trois pales en hélice et quatre contre-pales, revêtues de *HALAR®*, ces dernières permettent d'éliminer la formation de vortex.

Pour contrôler la température pendant les expériences cinétiques un bain thermostaté a été mis en série sur le système des deux réacteurs. Les réacteurs sont munis d'une double enveloppe où circule l'eau du bain thermostaté afin de garantir la stabilisation de la température. La température est contrôlée à chaque prélèvement par un thermocouple inséré dans le milieu réactionnel.

D'abord les réactifs sont préparés et la solution de KOH à la concentration souhaitée est préalablement préparée. Après refroidissement de la solution de KOH la suspension de  $\text{Ca(OH)}_2$  est préparée directement sous agitation dans le réacteur connecté au bain thermostaté.

#### **2.1.2.1. Ajout progressif des réactifs**

Le dispositif expérimental utilisé pour ces expériences comprend deux réacteurs RPA connectés (1 et 2) par une pompe péristaltique (4), comme le montre la Figure 2.3. Les deux réacteurs sont munis d'agitation (3) et sont connectés en série avec le bain thermostaté (5). Des thermocouples (7) sont en place pour vérifier la température à chaque prélèvement. La prise des échantillons de la solution est faite à partir de la canne de prélèvements (6).



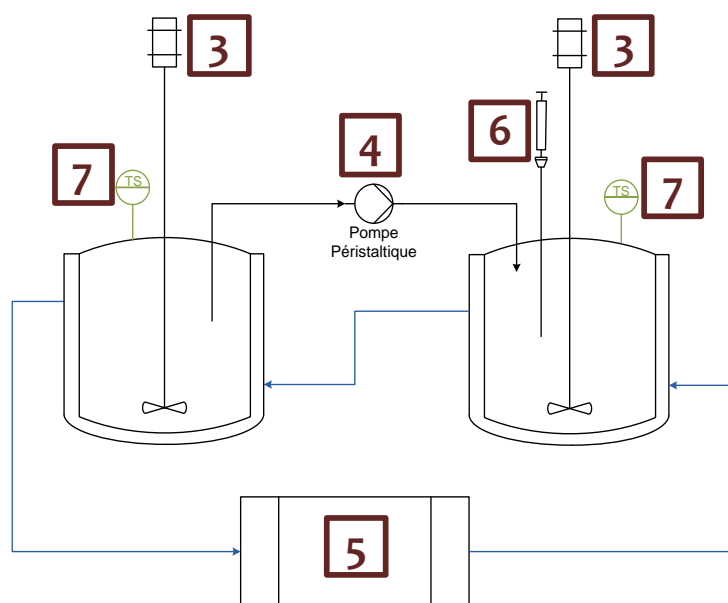


Figure 2.3 : Schéma du montage expérimental des expériences par ajout progressif des réactifs.



Figure 2.4 : Montage expérimental pour les expériences d'ajout progressif

L'ajout progressif des réactifs (1→2) est assuré par un tube flexible en Marprene® de section interne 2,4 mm via une pompe péristaltique Watson-Marlow Sci-Q 401U/D1. La vitesse de rotation de la tête de pompe combinée à la

section du tube permet d'avoir une plage de débit entre 1 et 10 mL/min. Le débit choisi pour l'acheminement des réactifs a été de 10mL/min.

L'intérêt de ce dispositif est la possibilité de choisir le réactif à l'alimentation comme montre la *Figure 2.5*, la suspension de portlandite ou la solution fluorée peuvent ainsi être introduites séparément. Les deux configurations doivent conduire à des résultats différents. Par contre, ce dispositif a été ensuite abandonné car pour certaines conditions opératoires le temps de l'ajout était supérieur au temps de la réaction.

L'expérience avec ajout progressif commence avec les deux réacteurs remplis l'un de la suspension et l'autre de la solution fluorée. Les concentrations en réactifs dans le réacteur 2 dépendront de l'expérience à réaliser. Néanmoins, la concentration en réactifs dans le réacteur 1 devra être telle qu'après deux heures d'alimentation continue la stœchiométrie soit atteinte. L'objectif après deux heures et demie d'expérience sera de dépasser la stœchiométrie et d'obtenir 50% d'excès du réactif amené par la pompe. Par exemple : Si le réacteur 1 contient un litre de solution de KOH à 100 g/L et une concentration en  $F^-$  de 1 mol/L, le réacteur 2 devra contenir un litre et demi de suspension de portlandite (composé par une solution de KOH à 100 g/L avec une concentration en  $Ca(OH)_2$  0,5 mol/L). Pour la préparation des réactifs en vue des ajouts progressifs il est conseillé d'utiliser l'acide fluorhydrique comme source des ions fluorure à la place de KF. Dans le même temps, l'utilisation de KF cause évidemment une augmentation de la charge en potassium au cours du temps. Cette variabilité de la matrice de K complique le dosage de calcium « hors-ligne ». Le problème des effets de matrice du potassium sur le calcium sera discuté ultérieurement dans la section consacrée aux analyses des solutions.

Avant de mettre la pompe en marche, des prélèvements initiaux ont été faits dans les deux réacteurs. La pompe qui relie les deux réacteurs est ensuite mise en route. Les prélèvements dans le réacteur où se passe la réaction sont effectués de 5 en 5 minutes pendant toute la période d'alimentation (environ 2h30). Des arrêts de l'alimentation peuvent être réalisés s'il y a un intérêt à observer les retards à la réaction.

Les prélèvements sont faits à l'aide d'une seringue vissée sur la canne de prélèvements d'échantillons. Pour permettre une homogénéisation entre le fluide

qui circule dans la canne et le réacteur, plusieurs flushs sont réalisés avant d'effectuer le prélèvement.

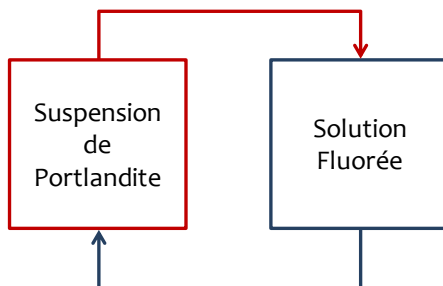


Figure 2.5 : Configurations possibles pour l'alimentation des réactifs. La direction des flèches indique le sens de l'alimentation.

#### 2.1.2.2. Mélange rapide - poudre

Les résultats par « ajout progressif » n'ont pas été facilement exploitables en raison du temps d'ajout, qui dans certains cas, était supérieur au temps de réaction. Pour éviter cela, le réactif a été ajouté rapidement en une seule fois, comme montre la Figure 2.6, afin que l'unique temps responsable des retards à la réaction soit la réaction elle-même. Au contraire des expériences par « ajout progressif » ces expériences ont toujours été conduites en ajoutant de la solution fluorée à la suspension, de façon à limiter le risque de perte de portlandite par sédimentation au fond du réacteur.

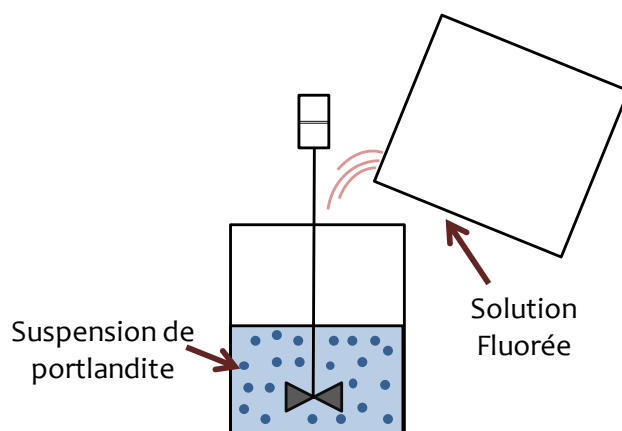
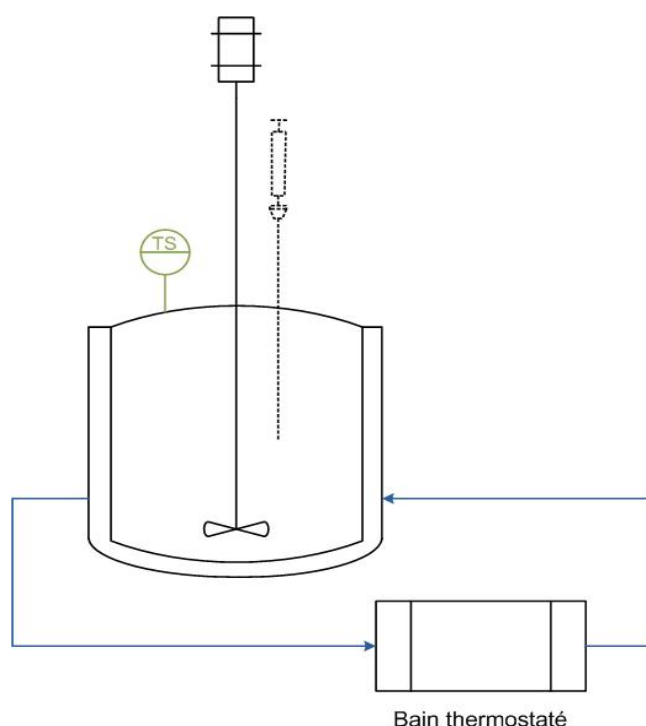


Figure 2.6 : Schéma de principe du démarrage des expériences conduites en mélange rapide.

Le dispositif expérimental choisi pour mener ces expériences est composé d'un réacteur couplé à un bain thermostaté (*Figure 2.7*). Le réacteur, ainsi que ses accessoires et le bain thermostaté sont les mêmes que ceux décrits au début de ce chapitre. Le récipient qui contient la solution d'alimentation est un b cher en HDPP (polypropylène de haute densité).

Avant de verser la solution fluorée dans le réacteur (  l'aide d'un entonnoir mis en place sur un des trous présent sur le couvercle) la suspension de portlandite doit être en équilibre. Pour garantir cette condition thermodynamique, la suspension est préparée quelques heures avant le début d'expérience. A partir du moment où la solution fluorée est versée des prélèvements sont réalisés. La méthode des prélèvements est identique à celle décrite pour les expériences d'ajout progressif. Par contre, dans ce cas la fréquence des prélèvements doit être plus rapide pendant la première demi heure d'expérience puisque la réaction elle-même est rapide. Effectués environ de deux en deux minutes, ces prélèvements fréquents doivent être réalisés simultanément par deux personnes. Par la suite, les prélèvements deviennent de plus en plus espacés temporellement.



*Figure 2.7 : Montage expérimental utilisé pour les expériences de mélange rapide*

### 2.1.2.3. Mélange rapide - Pastilles

Afin d'étudier la réaction de formation de la fluorine en utilisant de la portlandite de surface connue, de nouvelles expériences ont été envisagées pour aider à la compréhension des mécanismes en jeu. La fabrication de portlandite avec une surface spécifique connue est en réalité très difficile à obtenir. La méthode choisie pour une telle fabrication a été le pastillage. La pastille est composée par 7,4 g de poudre et est fabriquée à l'aide d'une presse.

Cette expérience doit se dérouler de façon similaire à celles effectuées avec la poudre, mais la pastille de portlandite est placée au fond du réacteur, le milieu réactionnel (solution KOH) est présent dans la solution fluorée (Solution KOH + KF) et versé dans le réacteur. Par conséquent, la portlandite n'est initialement pas en équilibre avec la solution. De plus, la pastille est sèche initialement, il faut donc qu'elle s'imprègne de solution pour pouvoir commencer à réagir : cette imbibition modifie évidemment le démarrage de la réaction de façon complexe puisqu'elle met en jeu plusieurs mécanismes de transfert de matière simultanées dont certains ne se produisent pas dans le cas de la réaction de solides dispersés de petite taille. Les prélèvements pour ce cas seront effectués toutes les 5 minutes au début, puis seront espacés avec le temps d'expérience.

Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui utilisé lors des expériences de mélange rapide - poudre, *Figure 2.7*.

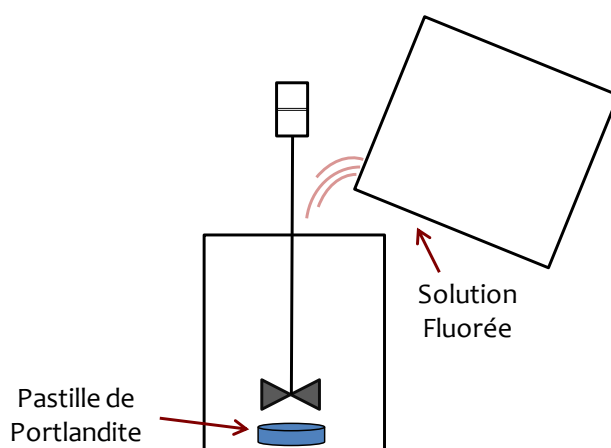


Figure 2.8 : Schéma du principe de la mise en œuvre des expériences conduites avec les pastilles.

### 2.1.3. Réacteur Mini-Pilote à Lit Fluidisé (MPLF)

Pour compléter l'étude de la formation de la fluorine dans les conditions imposées par le procédé Comurhex, des essais dans un réacteur à lit fluidisé ont été réalisés. Le réacteur à lit fluidisé a été prêté par la Comurhex pour les essais et une installation pilote, Figure 2.9 , a été mise en place à l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

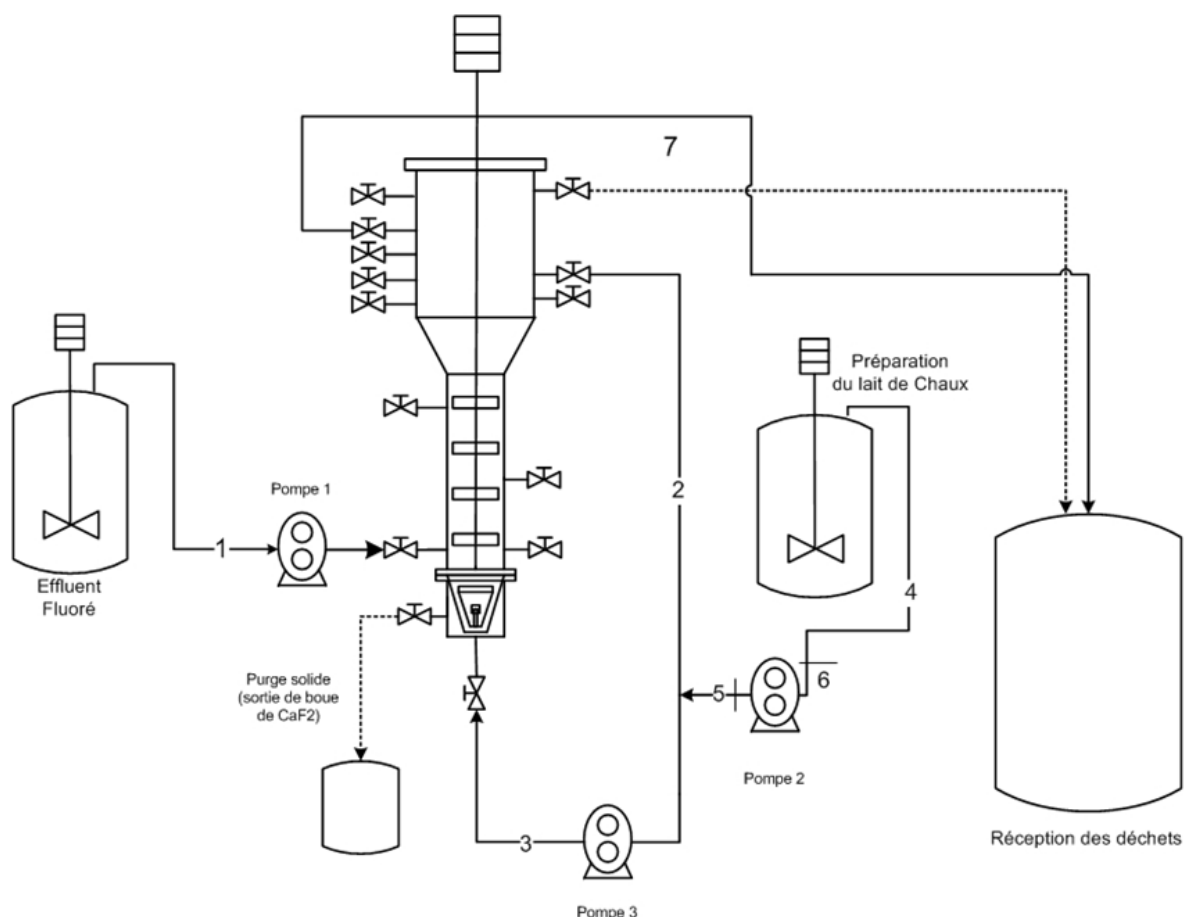


Figure 2.9 : Schéma de l'installation du mini-pilote à lit fluidisé mis en place à l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

L'installation, Figure 2.9, est composée d'un réacteur à lit fluidisé en PVC (transparent) de volume utile de 7,23 litres. La Figure 2.10 montre que l'installation comporte deux fûts contenant les réactifs (un de 60 L et l'autre de 150 L), un fût pour recevoir la surverse limpide. Ce dernier, dont le volume est 220 L correspond à un stockage des déchets. Deux pompes péristaltiques (une pompe *Watson Marlow 401 U* équipée d'un tube en *Marpene®* de diamètre

interne 3,2mm et une pompe *Ismatec Reglo* munie d'un tube *Pharmed®* de diamètre interne de 2,79 mm) sont utilisées pour alimenter le réacteur et une autre pompe péristaltique (pompe *Watson Marlow Sci* équipée d'un tube en *Marpene®* de 4 mm de diamètre interne) permet de maintenir la fluidisation dans le réacteur et d'assurer la recirculation de la solution. Les fûts contenant les réactifs et le MPLF sont munis d'un agitateur en PVC respectivement pour assurer une homogénéisation des réactifs et pour brasser le lit des boues du réacteur. Les raccords pour connecter tous les tubes des pompes péristaltiques et les raccords sont aussi en PVC.



Figure 2.10 : Photographie du réacteur à lit fluidisé utilisé lors des expériences.

Le fonctionnement de l'installation a été le même que celui adopté par COMURHEX, davantage de détails sont donnés en annexe. Les essais antérieurs ont conduit au choix d'un rapport Ca/F à l'entrée du réacteur de 0,55, cela correspond à un excès de 10% de portlandite [23], [24]. Cette valeur a été définie par Comurhex lors des premiers essais dans le réacteur à lit fluidisé. Dans le procédé choisi, la concentration en fluorure peut varier (entre 3 – 33 g/L). Pour maintenir un rapport Ca/F constant il faut donc faire varier le débit de la pompe de la suspension de portlandite. Le MPLF fonctionne en régime semi-continu, les boues de fluorine sont purgées du réacteur quand la masse de solides en suspension (MES) atteint la valeur-cible de 500 g/L [24].

Avant les expériences un étalonnage préalable des pompes a été nécessaire, davantage de détails se trouvent en annexe. La pompe assurant le débit de fluidisation doit être réglée de façon à obtenir une vitesse en fût vide de 1 mm/s, valeur considérée lors du dimensionnement du mini-pilote [31]. Cela correspond à un débit de la pompe de recirculation de 17L/h.

La préparation des réactifs pour les expériences en lit fluidisé est lourde. De grandes quantités des réactifs sont pesées et manipulées (voir en annexes).

Les essais sur le MPLF débutent avec le réacteur rempli de KOH et tous les tuyaux doivent aussi être remplis de solution de KOH de façon à ne pas avoir de bulles d'air lors du début de l'injection des réactifs. L'existence des bulles d'air peut casser le lit (des solides montent jusqu'à la surverse) et provoquer un brassage désorganisé des réactifs dans le réacteur. La première pompe à mettre en route est la pompe de recyclage puis les pompes des réactifs. Pendant les essais sur le MPLF il faut suivre :

- ❖ la concentration en fluorures à la surverse du réacteur pour évaluer le rabattement du fluorure ;
- ❖ la MES ;
- ❖ la siccité des boues de fluorine à la fin de l'expérience;
- ❖ la morphologie finale du solide obtenu et sa granulométrie.

La détermination de la MES est faite lors de la décharge des solides. La suspension purgée est filtrée à vide (système de filtration avec büchner). Un filtre en PVDF hydrophile (Polyvinylidene fluorine) de maille 0,22  $\mu\text{m}$  est utilisé.



$$MES (g/L) = \frac{\text{masse gâteau humide (g)}}{V_{PE} (mL)} \times 1000 \quad (2.1)$$

Le gâteau humide est mis à l'étuve à 60°C, jusqu'à obtenir une masse constante [10], le gâteau sec ainsi obtenu est pesé. Cette mesure permet déterminer la siccité :

$$\text{Siccité (\%)} = \left( 1 - \frac{\text{masse de gâteau humide} - \text{masse de gâteau sec}}{\text{masse de gâteau humide}} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

Pour ces déterminations la quantité nécessaire de suspension est de l'ordre de 30 mL. Par contre la norme européenne pour ces types de mesures exige 100mL de suspension [10], En raison de la maille du filtre et de la quantité de MES disponible cette quantité ne pouvait pas être filtrée.

Par la suite, un dispositif de suivi des pertes de charge a été mis en place sur le réacteur à lit fluidisé, afin d'essayer de comprendre les évolutions du contenu du réacteur, l'évolution de la MES par exemple. Tout d'abord, il faut tenir compte du fait que nous sommes en présence d'un système très basique donc il faut faire attention au type de dispositif et leur matériaux. D'une manière simple mais efficace, un tube en plexiglas a été connecté au réacteur selon le principe des vases communicants. De cette façon, il suffit de suivre l'évolution de la hauteur du liquide présent dans le tube (à l'aide de papier millimétré), pour évaluer la pression dans le réacteur :

$$P_{\text{bas du tube}} = P_{\text{réacteur LF}} \quad (2.3)$$

$$P_{\text{bas du tube}} = P_{\text{atm}} + \rho_{\text{solution KOH}} \cdot g \cdot h_{\text{solution}} \quad (2.4)$$

On peut également déterminer une valeur théorique de la pression en prenant en compte la quantité de matière solide introduite dans le réacteur ainsi que la fraction de chaque solide. Les mesures de différence de hauteur du liquide dans le tube sont cependant peu précises en raison des petites variations

de pertes de charge dans le réacteur. Pour faciliter la lecture de la variation de hauteur du liquide dans le tube, il a été ensuite positionné selon un angle de  $45^\circ$  avec l'axe du réacteur, comme illustré sur la Figure 2.11.

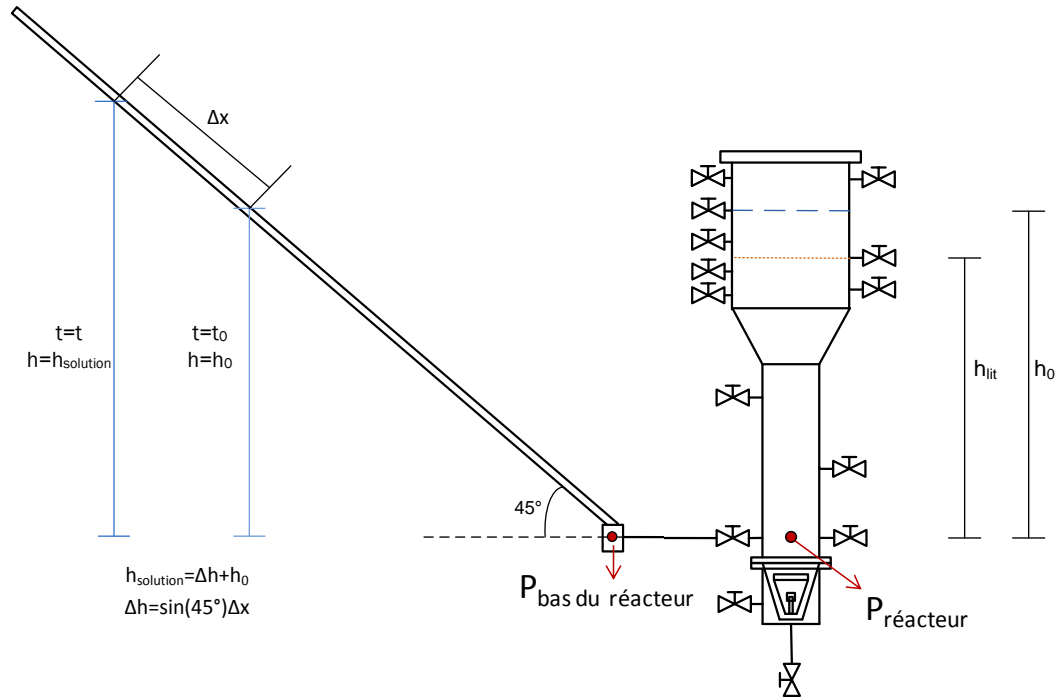


Figure 2.11: Montage amélioré pour mesurer les pertes de charge sur le réacteur à lit fluidisé.

Afin de pallier l'imprécision de la mesure des pertes de charge, un capteur différentiel de pression supplémentaire, modèle *TRUSTABILITY®* de la société *Honeywell*, a été mis en place sur l'installation. Le capteur a été connecté au bas du tube communicant de façon à mesurer la différence de pression à cet endroit et la pression atmosphérique (car une de ses entrées est en contact avec l'atmosphère). Ce capteur n'est pas compatible avec le milieu, mais la recherche d'un capteur plus sensible aux faibles variations de pression s'est avérée difficile dans les conditions agressives du milieu réactionnel. Ce capteur est néanmoins capable de mesurer des variations de pression de l'ordre 1 psi, par contre la pression maximum conseillée pour les mesures est de 10 psi.



Figure 2.12 : Capteur électronique différentiel utilisé pour les mesures de perte de charge sur le réacteur.

Afin d'obtenir plus d'informations sur le fonctionnement du réacteur, et d'évaluer la possibilité d'utiliser cette technique pour le contrôle du procédé, une sonde d'émission acoustique a également été mise en place dans la partie basse du réacteur (entre la vanne de décharge et la vanne de l'entrée de fluorure). Cette étude n'a pas été très développée à cause du manque de temps.

## 2.2. Méthodes d'analyse

Les analyses réalisées sont faites après la fin de chaque expérience. Comme évoqué précédemment, à causes des caractéristiques du milieu, la mise en place d'un suivi en ligne présenterait des difficultés considérables.

Toutes les expériences ont donné lieu à des prélèvements de suspension, puis à une séparation solide/liquide par filtration (utilisation d'un filtre de 0,22  $\mu\text{m}$ ).

### 2.2.1. Echantillon liquide

Les analyses de la phase liquide sont importantes pour l'étude cinétique car elles permettent de suivre l'évolution de l'avancement de la réaction.

#### 2.2.1.1. *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)*

La spectrométrie par torche à plasma est une méthode physique d'analyse chimique. Cette méthode d'analyse présente pour avantage la possibilité d'analyser un grand nombre d'éléments simultanément avec un seuil de

détection autour du ppb, selon l'élément et la raie d'émission considérés. Par contre, un inconvénient de cette technique est la dérive du plasma au cours du temps. Pour compenser et harmoniser les résultats obtenus une solution de contrôle doit être analysée plusieurs fois.

Les analyses sont faites sur un appareil l'*Horiba Jobin Yvon ACTIVA* et les éléments dosés sont le calcium, l'aluminium, le lithium entre autres. En revanche la mesure du calcium est affectée par l'effet de matrice du potassium, en présence d'un milieu très riche en KOH, Figure 2.13. Pour corriger cet effet de matrice générée par le potassium, les étalons ont la même concentration en KOH que les échantillons analysés. Toujours afin de corriger les effets de matrice et de connaître les impuretés présentes dans le KOH, il faut aussi que l'étalonnage prenne en compte la méthode des ajouts dosés (*standard addition method*).

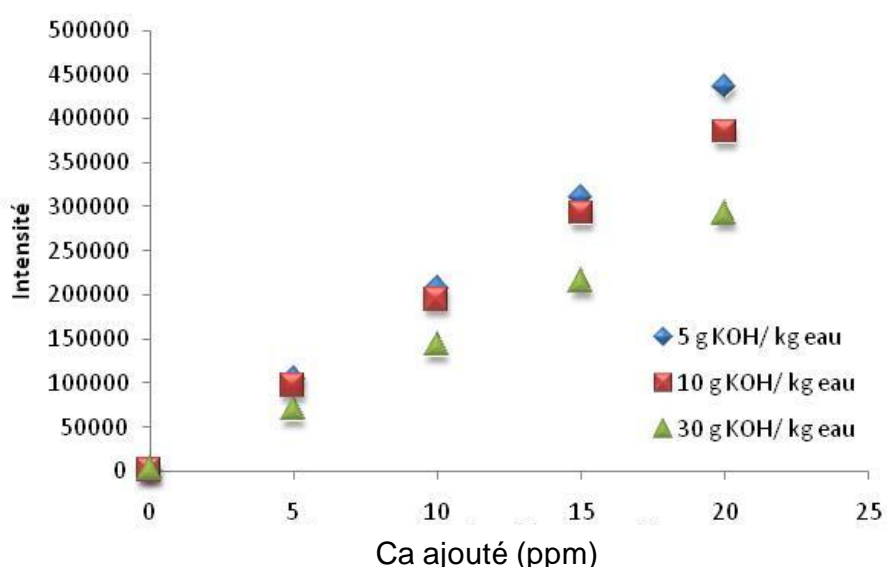


Figure 2.13 : Effet de matrice du potassium sur l'intensité de calcium détectée.

### 2.2.1.2 Chromatographie Ionique (CI)

La chromatographie ionique utilise une colonne composée d'une résine chargée soit positivement (pour séparer des anions) soit négativement (pour séparer des cations). La séparation des ions dépend de l'interaction électrostatique entre la résine de la colonne et les ions. La séparation est plus facile quand l'interaction électrostatique est plus forte.

La chromatographie ionique est une méthode bien adaptée pour doser le fluorure présent dans les échantillons. Cette méthode est rapide et la quantité d'échantillon requise est très faible (5 – 10 mL). Par contre du fait de la nature des solutions à doser (Concentration en KOH 100 g/L) il est nécessaire de diluer 100 fois les échantillons prélevés. Cette méthode a été testée pour mesurer le carbonate dissous, car la procédure décrite en [30] n'est pas adéquate quand on a besoin de passer des centaines d'échantillons par séance. En revanche, la CI n'est pas une méthode sensible à l'anion carbonate et notre milieu d'étude est un piège à carbonate. Sachant que la concentration mesurée dépend de l'étalonnage et de la préparation de l'éluant, une solution de contrôle est passée plusieurs fois dans une séance pour harmoniser et contrôler les étalonnages entre les séances. Pour ces analyses un appareil *Dionex DX-500* a été utilisé en mode colonne anion (AS11-HC) avec la soude à 25 mM comme éluant.

## **2.2.2. Echantillon solide**

### **2.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

L'analyse des échantillons solides au MEB permet de connaître la morphologie, la taille et la texture de la fluorine obtenue lors des différentes expériences. La technique est basée sur un balayage très fin des électrons sur l'échantillon provoquant l'émission des électrons secondaires de la surface. L'image du solide est construite à partir de la détection des électrons secondaires émis.

Le solide avant de passer au MEB est métallisé à l'or ou carbone. Le choix du type de métallisation dépend du grandissement souhaité. Si on veut observer les petits grains de l'ordre des 100 nm il faut faire une métallisation au carbone pour ne pas risquer de confondre la couche d'or avec les grains de fluorine. Par contre, quand on veut examiner l'aspect des agrégats, la métallisation à l'or est préférable car les effets de charge sont mineurs. En tout cas, pour réduire les effets de charge il faut mettre le courant à 2,0 kV.

Au début de cette thèse les échantillons ont été visualisés au FEG Jeol JSM 6500 puis à cause des difficultés de visualisation le Zeiss FEG Supra 55VP a été utilisé.

#### **2.2.2.2. Diffraction rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X permet de caractériser les phases cristallines des matériaux. Cette technique, qui suit la loi de Bragg, permet la caractérisation et l'analyse structurale de l'échantillon. La méthode consiste à envoyer des rayons X sur l'échantillon, l'intensité du rayonnement diffracté est alors mesurée par un détecteur. Les phases cristallines et les structures cristallines de l'échantillon obtenues en fin d'analyse sont caractérisées sous la forme d'un diffractogramme (courbe d'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction). Ces derniers sont comparés avec ceux qui sont répertoriés dans une base des données afin de les identifier.

D'une façon générale, les poudres analysées au *Diffractomètre Siemens D5000* pendant ce travail étaient surtout des échantillons prélevés en fin d'expérience pour identifier les phases présentes dans le solide obtenu.

#### **2.2.2.3. Granulométrie laser**

La granulométrie laser a également été utilisée lors de ce travail pour obtenir la distribution des tailles de particules. Cette technique est basée sur le principe de la diffraction de la lumière par des particules. L'interprétation des mesures est fondée sur les théories de Mie et Fraunhofer, la première, plus complexe d'un point de vue physique et mathématique, et moins restrictives quant aux hypothèses qu'elle pose, est plus puissante. Néanmoins, deux hypothèses sont considérées pour cette technique d'analyse: la particule est supposée sphérique et l'échantillon ne peut être analysé qu'en suspension diluée. Selon ces hypothèses, en granulométrie laser, les diamètres mesurés sont ceux des sphères ayant le même volume que celui des particules réelles et ceci quelle que soit leur forme.

Pendant cette thèse, les diamètres des particules ont été mesurés au granulomètre *Malvern MASTERSIZER 2000*, qui a la capacité de mesurer les tailles de particules de diamètre équivalent compris entre 20 nm et 2 mm. L'éthanol a été utilisé comme milieu dispersant,

#### **2.2.2.4. Mesure d'aire spécifique par la méthode BET**

La méthode BET a pour base la théorie de l'adsorption des molécules de gaz à la surface du solide établie par Brunauer, Emmet et Teller. Cette méthode permet de déterminer la surface spécifique du matériel à analyser. L'aire spécifique obtenue représente le rapport entre l'aire totale des particules et la masse de produit.

L'aire spécifique des solides obtenus en fin d'expériences a été analysée avec un porosimètre *Micrometrics ASAP 2000*. Avant l'analyse, l'échantillon a été dégazé sous vide à la température de 150°C pendant au moins 8h. Pour un bon dégazage il est conseillé de prendre une nuit.

#### **2.2.3. Préparation des échantillons solides**

Durant les expériences, des prélèvements de suspension sont effectués. L'échantillon est filtré puis la partie liquide est diluée (environ 10 fois) avec de l'eau ultra pure. Le solide dispersé est préparé de deux différentes manières.

Nous ne disposons pas de sonde granulométrique in-situ, les solides nécessitent un lavage préalable à l'éthanol, pour éliminer le KOH. Le protocole de préparation des échantillons solides a été mis au point de façon à ne pas influencer le résultat des analyses. Malgré ces précautions, la mise en place rigoureuse de ces protocoles, l'évaluation de la morphologie et de la taille des particules peut s'avérer un peu biaisée.

##### **2.2.3.1. Echantillons analysés au MEB et Granulométrie Laser**

L'observation des échantillons au MEB et la détermination de la taille des particules par granulométrie Laser exige que le traitement des solides ne fausse pas les résultats. L'échantillon ne doit pas être séché, ni être broyé afin de conserver les caractéristiques des cristaux, pour cela les solides sont rincés à l'éthanol plusieurs fois puis conservés dans un flacon d'éthanol. Lorsque après homogénéisation du mélange. Le mélange est également prêt pour l'analyse granulométrique.

### 2.2.3.2. Echantillons analysés au DRX et BET

Les échantillons solides destinés à être analysés au DRX et BET n'ont pas les mêmes contraintes granulométriques ou morphologiques par rapport à la conservation de la taille du solide en suspension. Il est à noter que la quantité de solide nécessaire pour ces techniques est plus importante que pour les précédentes, les échantillons ont donc été préparés autrement. Pour cela, ces échantillons, après avoir été rincés plusieurs fois à l'éthanol, sont placés en étuve pour sécher. Ensuite, ils sont cassés pour l'analyse au BET et en vue de leur passage au DRX.

## 2.3. Les produits utilisés

Le tableau suivant contient la liste des produits utilisés lors des expériences réalisées au cours de ce travail.

*Tableau 2.1 : Liste des produits utilisés pour la préparation des solutions et suspensions nécessaires aux expériences réalisées.*

| Nom du produit                                       | Formule chimique        | Etat du produit     | Informations/Fournisseur  |
|--|-------------------------|---------------------|---|
| Hydroxyde de calcium<br>Portlandite<br>Chaux éteinte | $\text{Ca(OH)}_2$       | Solide en poudre    | « Chaux grasse hydratée HX80 »/Société Européenne des Chaux et Liants |
| Hydroxyde de potassium                               | KOH                     | Solide en pastilles | 85% pureté/Prolabo<br>Pilote à LF : 85% pureté/Chimie Plus            |
| Acide fluorhydrique                                  | HF                      | Liquide             | Solution à 48%/Sigma Aldrich  |
| Fluorure de potassium                                | KF                      | Solide en poudre    | 99% pureté/Sigma Aldrich  |
| Calcite<br>Carbonate de calcium                      | $\text{CaCO}_3$         | Solide en poudre    | 99% pureté/Riedel de Haën   |
| Fluorure de calcium<br>Fluorine                      | $\text{CaF}_2$          | Solide en poudre    | 99,70% pureté/Prolabo   |
| Carbonate de potassium                               | $\text{K}_2\text{CO}_3$ | Solide en poudre    | Anhydre ; pour analyse/Fischer Scientifique                           |
| Eau ultra pure                                       | $\text{H}_2\text{O}$    | Liquide             | Résistivité égale à 18,2 M $\Omega$                                   |



## 2.4. La Portlandite - $\text{Ca}(\text{OH})_2$

L'hydroxyde de calcium possède plusieurs appellations. Dans l'industrie on parle soit de chaux éteinte (allusion à la chaux vive -  $\text{CaO}$ ), soit de portlandite (référence au ciment portland). Le terme utilisé pendant ce travail sera portlandite.

La portlandite utilisée comme réactif principal est déjà en elle-même un matériau complexe. Les particules vues au granulomètre laser (en suspension dans l'éthanol absolu) sont petites et présentent un mode principal de taille vers  $5\text{ }\mu\text{m}$ ; vues au MEB, la plupart des particules sont des agrégats polycristallins dans lesquels on reconnaît des tablettes hexagonales bien formées de portlandite, mais dont la taille excède rarement le micromètre, liées par un ciment de cristaux beaucoup plus fins Figure 2.15. De plus, la portlandite possède des impuretés comme la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et autre minéraux ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlO}_3$ , ...) qui seront présentes lors de sa dissolution et de sa réaction, mais qui ne font pas partie de sa structure. Le suivi de certains éléments comme l'aluminium lors des expériences cinétiques pourra nous aider à comprendre le mécanisme en cause. L'intérêt du suivi de l'aluminium dans le milieu réactionnel sera discuté plus tard dans la partie des résultats cinétiques.

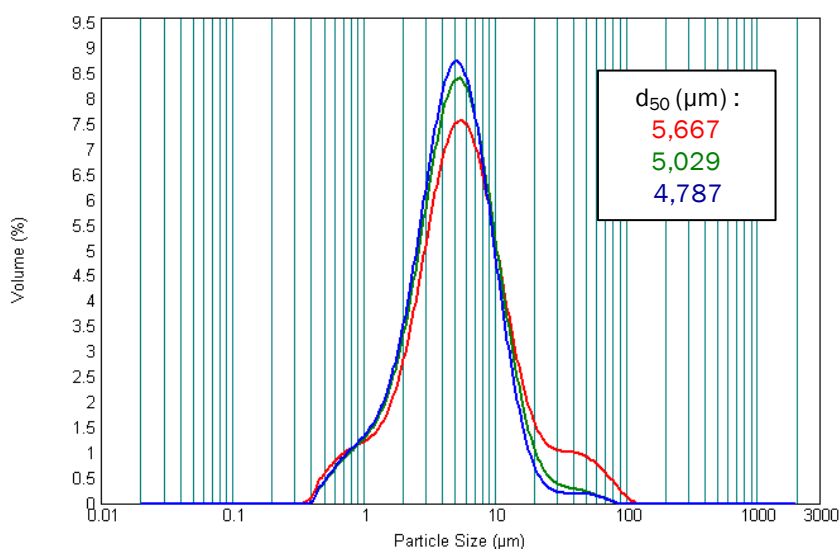


Figure 2.14 : Distribution de taille des particules de portlandite (granulomètre Malvern). (--- sans US ; --- 2min US ; ---2\*2min US)

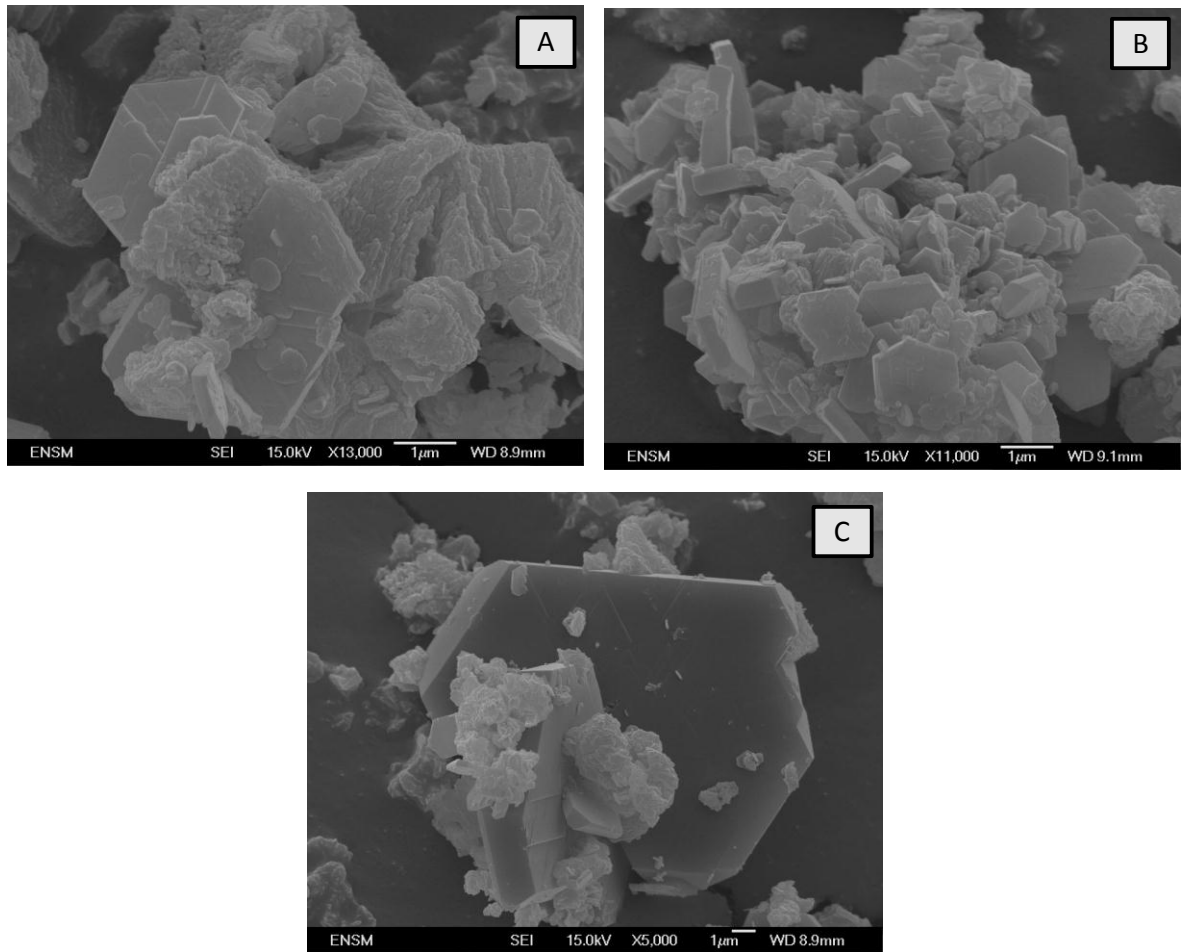


Figure 2.15 : Morphologie de la portlandite (images prises au FEG Jeol JSM 6500).



## Chapitre 3 : Modélisation thermodynamique du système étudié

---

L'étude thermodynamique du système est un préalable indispensable pour préciser quel rabattement du fluor maximal peut être atteint par le procédé et pour évaluer le degré de sur/sous-saturation des solutions. Cette évaluation est nécessaire pour interpréter les mesures cinétiques et pour pouvoir établir un modèle de la formation de la fluorine.

L'objectif de ce chapitre est de présenter le système chimique dans son ensemble et les résultats obtenus à partir de notre étude expérimentale des équilibres minéraux en solution, et pour discuter le choix et la mise à jour (paramétrisation) d'un modèle de spéciation de la solution. Un premier volet du chapitre rappelle les notions de base en thermodynamique des solutions, et en cristallisation, puis décrit les outils logiciels mis en œuvre. Le système est ensuite analysé sous l'angle de la règle des phases et des potentiels chimiques. Puis sont exposés pas à pas les résultats expérimentaux anciens et originaux et le paramétrage du modèle de spéciation est discuté. Finalement ce chapitre présente les implications directes du modèle quant à la compréhension et à l'amélioration du procédé industriel.

Au plan expérimental l'étude thermodynamique est lourde, car il faut documenter le comportement du système à différentes concentrations en KOH et plusieurs températures. Le montage expérimental et la méthodologie ont été en partie inspirés par les résultats des anciennes campagnes expérimentales de Comurhex (2008 – 2009). Ces résultats (discutés au paragraphe 3.3) montrent que le domaine où la solution est hors d'équilibre avec la portlandite (sous-saturée) et en équilibre avec la fluorine revêt une importance particulière dans le procédé, du fait des conditions opératoires choisies.

### 3.1. Notions de base en thermodynamique des solutions

Le formalisme thermodynamique présenté ici est limité aux définitions et relations utilisées dans cette étude. Il concerne les solutions aqueuses d'électrolytes, le calcul des coefficients d'activité, ainsi que l'évaluation des déséquilibres entre minéraux et solutions aqueuses, largement utilisés dans le domaine de la cristallisation.

#### 3.1.1. Solutions d'électrolytes

Les solutions d'électrolytes sont des solutions qui ont une grande conductivité électrique [32]. Une solution d'électrolytes est le résultat de la dissociation en cations et anions d'une substance dans l'eau. On peut dire que la solution a un fort caractère ionique si après dissolution la solution est seulement composée par des ions libres [33]. De ce fait, les électrolytes forts ne contiennent pas de quantités significatives d'espèces moléculaires autres que l'eau. Par contre, les électrolytes faibles ne sont que partiellement dissociés en ions [32].

Par convention, une solution idéale d'électrolytes est définie comme une solution de dilution infinie, c'est-à-dire que la concentration du soluté (en ce cas, la concentration des ions) tend vers zéro. Dans ce cas, il y a seulement trois interactions présentes : ion - ion, ion - solvant et solvant - solvant. Parmi celles-ci, le type d'interaction le plus important sera l'interaction solvant - solvant car la concentration en solutés est basse [32]. L'interaction ion-ion n'est pas importante, on considère la distribution des ions aléatoire car ils sont trop éloignés les uns des autres. Dans ce cas précis le coefficient d'activité des ions est unitaire.

En revanche, quand la concentration des solutés (ions) ne correspond pas à dilution infinie, on se trouve dans le cas non-idéal. Les interactions présentes pour une solution idéale sont aussi présentes pour le cas non-idéal. L'importance des interactions change, comme les interactions ion-ion, pour lesquelles il faut considérer trois types d'interactions (anion - cation, cation - cation, anion - anion) [32]. Le comportement non-idéal de la solution est décrit par un coefficient d'activité pour toutes les espèces  $i$  ( $\gamma_i$ ) [32].

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (3.1)$$

où  $a_i$  est l'activité de l'ion  $i$  dans la solution et  $C_i$  sa concentration dans la solution. Cette équation obéit à  $\gamma_i \rightarrow 1$  lorsque que  $C_i \rightarrow 0$  [32].

L'interaction ion-solvant est plus importante pour la solution non-idéale et son importance augmente avec la concentration. L'interaction solvant solvant a moins d'importance que les deux autres types d'interaction, mais les ions en solution peuvent affecter la structure du solvant et par conséquent les interactions solvant-solvant. Cet effet peut augmenter lorsque la concentration en solutés augmente [32].

L'activité d'un ion  $i$  est définie à partir de son potentiel chimique :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (3.2)$$

avec  $\mu_i$  potentiel chimique du constituant  $i$  dans la solution,  $\mu_i^0$  étant le potentiel chimique du constituant  $i$  dans son état de référence à la même température.

Le concept de force ionique ( $I$ , équation 3.3) peut être aussi présenté car il est associé aussi à non-idéalité des solutions d'électrolytes. La force ionique prend en compte toutes les espèces chargées présentes dans la solution, leur concentration et leur charge. Elle augmente rapidement avec la concentration et la charge des ions [32].

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (3.3)$$

où  $z$  correspond à la charge de l'ion.

La détermination de la force ionique permettra l'application des modèles de détermination des coefficients d'activité.

### 3.1.2. Modèles pour la détermination des coefficients d'activité

Les modèles permettant de déterminer les coefficients d'activité pour les solutions d'électrolytes sont basés sur des descriptions différentes des interactions en solution, mais l'ajustement des paramètres exprimant l'énergie

de Gibbs d'excès est obtenue par régression des valeurs expérimentales pour les mélanges binaires [34].

Une partie des modèles, comme ceux qui sont issus de la théorie de Debye-Hückel ou comme le modèle de Pitzer prennent en compte de manière globale les interactions physiques entre les ions, ainsi que les effets d'attraction des forces de van der Waals. Une deuxième catégorie de modèles (Robinson et Stokes), considère la non idéalité des solutions d'électrolytes comme le résultat de réactions chimiques pour la formation d'espèces chimiques semi-stables, particulièrement la solvation des ions. Dans la dernière catégorie, dite des modèles de composition locale, l'interaction entre ions est prise en compte, mais en fonction de la composition locale de la solution. Les équations de Wilson, NRTL et UNIQUAC sont des modèles de composition locale [34].

Dans ce travail, on fait référence uniquement aux modèles physiques comme le modèle de Debye-Hückel, ses versions étendues avec le terme B-dot et le modèle de Pitzer.

### 3.1.2.1. Unités de concentrations

Plusieurs unités de concentrations existent, la plus utilisée étant la molarité définie comme suit :

$$\text{molarité } i (M) = \frac{\text{nombre des moles de } i}{\text{volume de solution}} \quad (3.4)$$

Pour les solutions électrolytes l'unité plus appropriée est la molalité (3.5).

$$\text{molalité } i (m) = \frac{\text{nombre des moles d}'i}{\text{masse de solvant}} \quad (3.5)$$

L'avantage d'utiliser la molalité vient du fait que cette mesure de concentration est indépendante de la température et de la pression. Néanmoins, pour les solutions très concentrées, le volume occupé par les espèces en solution (i.e. la distance réelle entre espèces de même nature) est une variable physique pertinente, et l'utilisation de la molalité complique le formalisme thermodynamique. La fraction molaire est la variable de concentration la plus adaptée quand les solutions sont très concentrées [34].

### 3.1.2.2. Modèles du type Debye-Hückel

La théorie de Debye-Hückel permet de calculer le coefficient d'activité d'un ion  $i$  à partir de la valeur de la force ionique. Ce modèle est approprié pour les solutions diluées.

L'expression du coefficient d'activité selon ce modèle, équation (3.6), tient seulement compte des interactions électrostatiques « à longue distance ». De ce fait, il y a une limite de concentration au-delà de laquelle le modèle n'est plus précis. Cette limite se situe vers  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  M.

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}} \quad (3.6)$$

Dans cette expression les valeurs de A et B à 25°C sont respectivement  $0,5091 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{dm}^{3/2}$  et  $3,288 \text{ nm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{dm}^{3/2}$  [35],  $I$  est la force ionique, définie antérieurement, équation (3.3).

A très faibles concentrations l'équation (3.6) peut s'écrire :

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (3.7)$$

Cette équation est appelé « loi limite de Debye-Hückel ». Son domaine d'application se situe dans l'extrapolation des données expérimentales vers la dilution infinie, et pour ces solutions très diluées les valeurs expérimentales sont bien décrites par ce modèle. Par contre, cette équation n'est plus adaptée à des forces ioniques supérieures à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  [32].

Pour élargir la limite de validité de ce modèle, différentes extensions du modèle ont été proposées, c'est le cas du «B-dot » :

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}} + \dot{B} I \quad (3.8)$$

Le  $\dot{B}$  est un terme correctif décrivant la déviation entre l'activité expérimentale et sa valeur dans le modèle initial ; dans les modèles de



spéciation utilisés en géosciences, ce terme est ajusté aux compositions les plus courantes, à savoir des solutions contenant Na et Cl comme composés principaux (eau de mer).

### 3.1.2.3. Modèle de Pitzer

Le modèle de Debye-Hückel est précis pour des solutions d'électrolytes dilués. Pour permettre un élargissement de la limite des concentrations à étudier, de nombreux autres modèles ont été proposés. Le modèle de Pitzer, un des plus connus, est basé sur une expression de l'énergie d'excès de Gibbs ( $G_{ex}$ ) qui complète le modèle de Debye-Hückel avec des termes sous la forme d'équation du viriel [35]. Son application a eu beaucoup de succès dans différents systèmes de solutions aqueuses, en particulier des solutions d'électrolytes très concentrées [36].

Le modèle est décrit par une expression générale (Equation 3.9) de l'énergie d'excès, dont le premier terme a une relation étroite avec le modèle de Debye-Hückel. Ce terme,  $f(I)$ , est fonction de la force ionique, dépendant de la température et des propriétés du solvant ; il représente les interactions électrostatiques à longue-distance [36]. Le deuxième terme ( $\lambda_{ij}$ ) correspond aux interactions à courte distance entre deux solutés. Ce terme dépend également de la force ionique et cela permet une convergence rapide dans l'expansion du viriel [36]. Le troisième terme ( $\mu_{ijk}$ ), indépendant de la force ionique, représente les interactions simultanées entre trois ions. Ces interactions sont importantes seulement pour des concentrations très élevées [34]. Si  $i$ ,  $j$  et  $k$  sont seulement des cations ou des anions ce terme sera négligeable [35].

$$\frac{G^{Ex}}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (3.9)$$

Dans cette expression,  $w_s$  correspond à la quantité de solvant en kilogrammes et  $m_i$ ,  $m_j$ ,  $m_k$  les molalités des solutés  $i$ ,  $j$  et  $k$ . Le développement est arrêté au troisième terme, le terme suivant n'ayant d'intérêt que pour des concentrations extrêmes.

La relation entre les coefficients d'activité et l'énergie d'excès de Gibbs est représentée par l'expression suivante:

$$\left( \frac{\partial G^{\text{Ex}}}{\partial m_i} \right)_{P,T,n_i} = \frac{\mu_i^{\text{Ex}}}{RT} = \ln \gamma_i \quad (3.10)$$

Pour le coefficient osmotique de l'eau, qui est relié aux précédents par la relation de Gibbs-Duhem, l'expression sera :

$$\phi - 1 = \frac{\left( \frac{\partial G^{\text{Ex}}}{\partial w_s} \right)_{n_i}}{RT \sum_i m_i} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \left( 2\phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{Na} m_a \psi_{Mca} \right) + \sum_{a=1}^{Na-1} \sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + \\ & + |z_M| \left[ \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{Nn} m_n (2\lambda_{nM}) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{Na} m_a \left( 2\phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \psi_{Xac} \right) + \sum_{c=1}^{Nc-1} \sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \psi_{Xcc'} + \\ & + |z_X| \left[ \sum_{a=1}^{Na} \sum_{c=1}^{Nc} m_a m_c C_{ca} + \sum_{n=1}^{Nn} m_n (2\lambda_{nX}) \right] \end{aligned}$$

#### 3.1.2.4. Bases de données et formalismes

Un modèle thermodynamique assemble des expressions qui représentent les propriétés des minéraux et/ou des espèces aqueuses dans leur état de référence (fonctions H, S, V, log K) avec une expression des énergies d'excès (coefficients d'activité) pour les mélanges (gaz, solutions, solutions solides). Comme on travaille ici à basse pression sur des phases condensées, l'impact des variations de P sur le système ne sera pas pris en compte, et plutôt que de manipuler des grandeurs d'état, on utilisera des données tabulées en log K(T) selon la séquence P, T classique d'EQ3/6, et pour l'essentiel issues de la base SLOP98

[37]. S'agissant d'électrolytes, on se limitera pour l'expression des coefficients d'activité à une version étendue du modèle de Debye-Hückel (B-dot) et à diverses variantes du modèle de Pitzer.

Le Tableau 3.1 compare ces deux types de modèles. Le nombre de variables y est différent, une partie des complexes dont l'abondance est décrite par des constantes d'équilibre dans le modèle B-dot étant de fait représentée par des interactions entre ions (en plus petit nombre) dans les modèles Pitzer.

Tableau 3.1 : Caractéristiques principales des modèles pour le calcul des coefficients d'activité en termes de variables chimiques utilisées et de paramètres disponibles. Les complexes entre crochets sont envisageables mais ne sont pas référencés dans les bases de données

| Debye-Hückel étendu   | Mesure expérimentale                      | Pitzer  |
|---|---|---|
| $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{OH}^-, \text{K}^+, \text{KOH}^{\text{aq}}, \text{Ca}^{2+}, \text{CaOH}^+, \text{CaCO}_3^{\text{aq}}, \text{CO}_2^{\text{aq}}, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, [\text{K}_2\text{CO}_3], \text{F}^-, \text{HF}^{\text{aq}}, \text{CaF}^+, [\text{KF}^{\text{aq}}]$ |   | $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{OH}^-, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{CO}_2^{\text{aq}}, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{F}^-$  |
| Log K minéraux, nombreux complexes<br>0 – 300°C (base SLOP98)   | (K, Na)<br>Ca total<br>C total<br>F total | Log K minéraux, rares complexes   |
|   |   | Interactions ( $\beta_0, \beta_1, C_{\text{MX}}, \theta, \lambda, \psi$ )<br>$\text{K}^+ \text{OH}^-, \text{K}^+ \text{CO}_3^{2-}, \text{Ca}^{2+} \text{OH}^-, \text{Ca}^{2+} \text{K}^+, \text{OH} \cdot \text{CO}_3^{2-}$<br>Rien pour F ( $\text{F} \cdot \text{K}^+, \text{F} \cdot \text{OH}^-, \text{F} \cdot \text{Ca}^{2+}$ ) |

La disponibilité des données est également assez contrastée. Le modèle Debye-Huckel étendu tel qu'il est couramment utilisé en géosciences (B-dot ajusté à NaCl) est assez complet et permet de proposer un calcul a priori du système complet, y compris à température variable. Les modèles Pitzer sont surtout développés à 25°C, et les coefficients d'interaction peu informés à d'autres températures. Le Geochemist Workbench [38] est limité à 25°C. Les jeux de paramètres de Pitzer fournis par [39] et [40] couvrent le système KOH portlandite-carbonate et permettent d'extrapoler en température certains coefficients.

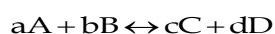
### 3.1.2.5. Calcul sous ARXIM

Plusieurs codes de calcul géochimique (commerciaux ou non) permettent de réaliser les calculs d'équilibre et de spéciation qui sont requis ici, parmi lesquels PRHEEQC (USGS) ou CHESS (ENSMF). On utilisera ici un code open source développé à l'ENSM-SE (par J. Moutte) en collaboration avec IFP-EN pour être couplé à un simulateur de réservoir compositionnel, et qui dispose des fonctionnalités suivantes :

- ❖ spéciation (eaux) et équilibre eaux-minéraux-gaz
- ❖ cinétiques de dissolution-précipitation
- ❖ ce code supporte les formalismes d'activité de Debye-Huckel, Debye-Huckel étendu avec les paramètres implémentés dans EQ3/6, Geochemist Workbench, de Pitzer etc
- ❖ il est adossé aux bases de données thermodynamiques dérivant de SLOP98 et ou du BRGM (Thermoddem) et à la base de données cinétiques de l'USGS.

### 3.1.3. La relation d'équilibre et le calcul de spéciation

Si on suppose la réaction générale suivante :



l'équilibre se caractérise par l'obtention de la relation suivante:

$$c\mu_C + d\mu_D = a\mu_A + b\mu_B$$

donc

$$\Delta_r\mu = 0$$

A partir de la définition d'activité, exprimée par l'équation (3.2) on peut écrire :

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

(...)

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \ln a_D$$

La réaction est alors décrite par :

$$\Delta_r \mu = \Delta_r \mu^o + RT \ln \left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

soit

$$\Delta_r \mu = \Delta_r \mu^o + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_r \mu = \Delta_r \mu^o + RT \ln Q$$

Quand le système est à l'équilibre, Q devient K la constante d'équilibre :

$$\Delta_r \mu = 0 = \Delta_r \mu^o + RT \ln K$$

$$\Delta_r \mu^o = -RT \ln K$$

Cette équation est normalement formulée de la façon suivante :

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K$$

La constante d'équilibre est unique pour une réaction donnée à une température ou pression et une température données.

### 3.1.3.1. La sursaturation

L'écart à l'équilibre entre une solution aqueuse et un solide est défini comme la différence entre les potentiels chimiques du composé à cristalliser dans la solution saturée ( $\mu_A^*$ ) et dans la solution ( $\mu_A$ ).

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^*$$

En prenant en compte l'expression (3.2) du potentiel chimique, on peut représenter cet écart sous la forme:

$$\Delta \mu_i = RT \ln \frac{Q}{K}$$

ou sous la forme d'un indice de saturation :

$$SI = \log \frac{Q}{K}$$

En cristallisation industrielle, les écarts à l'équilibre sont souvent représentés par référence à une seule variable chimique, la concentration à l'équilibre ( $C_{eq}$  solubilité s.l.). Dans ce cas, la sursaturation peut être exprimée par le degré de sursaturation (S), par la sursaturation relative (S-1), ou absolue,  $\Delta C$ .

$$S = \frac{C}{C_{eq}}$$

$$\Delta C = C_i - C_{eq}$$

## 3.2. Le système K-Ca-C-F

### 3.2.1. Constituants chimiques et minéraux

Les constituants chimiques dissous majoritaires de l'effluent sont KOH et KF. La portlandite utilisée contient toujours une proportion non négligeable de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), ce qui place l'étude dans le système ( $\text{H}_2\text{O}$ ) K C Ca F. La portlandite contient également, mais en très petite quantité, des impuretés liées à son origine : Mg, Mn, Sr, constituants mineurs du carbonate parent ou des argiles qui l'accompagnent (Si, Al, Fe). Ces constituants annexes ne seront pas pris en compte dans l'étude thermodynamique, mais il y aura sans doute lieu de préciser leur devenir dans le lit fluide car ils peuvent s'accumuler en solution du fait de l'apport continu de portlandite : Si et Al, en particulier sont relativement solubles en milieu basique, et vont donner lieu à la formation de solides précipités annexes.

Les phases solides susceptibles de se former dans le système  $\text{H}_2\text{O}$  K C Ca F à 25°C se réduisent au triplet portlandite-fluorine-carbonate. Les solides KOH, KF et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sont extrêmement solubles. Dans ce système F ne peut entrer que dans

la solution ou dans la fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) qui peut incorporer Sr, mais dont on ne connaît pas de polymorphe. La portlandite est considérée comme stœchiométrique. Ca et C peuvent former un carbonate (solution solide acceptant Mg, Mn, Sr) dont il existe trois polymorphes (calcite, aragonite, vaterite, par ordre de solubilité croissante). Un carbonate mixte de Ca et K, la buetschliite  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  peut se former si la solution est très concentrée : ce solide rare apparaît au-delà de concentrations en KOH supérieures à 5M, [30], mais il est probable qu'il ne puisse se former dans le procédé que par évaporation massive des solutions.

On s'attend à une distribution très déséquilibrée des constituants entre la phase fluide (majoritairement constituée de KOH dissous) et les solides (dépourvus de K et concentrant l'essentiel du Ca, C et F présents dans le système), similaire à celle qui est représentée sur la Figure 3.1. On notera que dans cette représentation les solides sont classés en deux familles :

- ❖ ceux, comme la portlandite, la fluorine et le carbonate solide, qui sont assez peu solubles et susceptibles de former un assemblage stable (ou métastable) avec la solution dans les conditions du procédé

- ❖ et ceux, comme KOH, KF ou  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , qui sont très solubles et peuvent être utilisés pour préparer un système de composition prédéfinie, mais qui disparaîtront de l'assemblage à l'équilibre.

On remarquera également que les proportions relatives de Ca, de C et de F en solution sont très différentes : Ca sera systématiquement minoritaire par rapport à C et F dissous, ce qui est représenté sur la Figure 3.1 par le fait que la projection de la composition de la solution sur le plan de base Ca-C-F/2 sera toujours proche du joint C-F/2, et donc à l'extérieur du triangle (figuré en marron) dans lequel peut se trouver l'assemblage stable de solides. Cette disposition particulière est importante pour la bonne compréhension des bilans de matière et elle sera précisée quantitativement par le modèle. Elle explique pourquoi la dissolution de la calcite ou de la fluorine dans une solution de KOH est incongruente. Une dissolution congruente conduirait à des rapports C/Ca ou (F/2)/Ca égaux à 1 dans la solution, et un tel système devra nécessairement précipiter de la portlandite pour atteindre l'équilibre chimique.

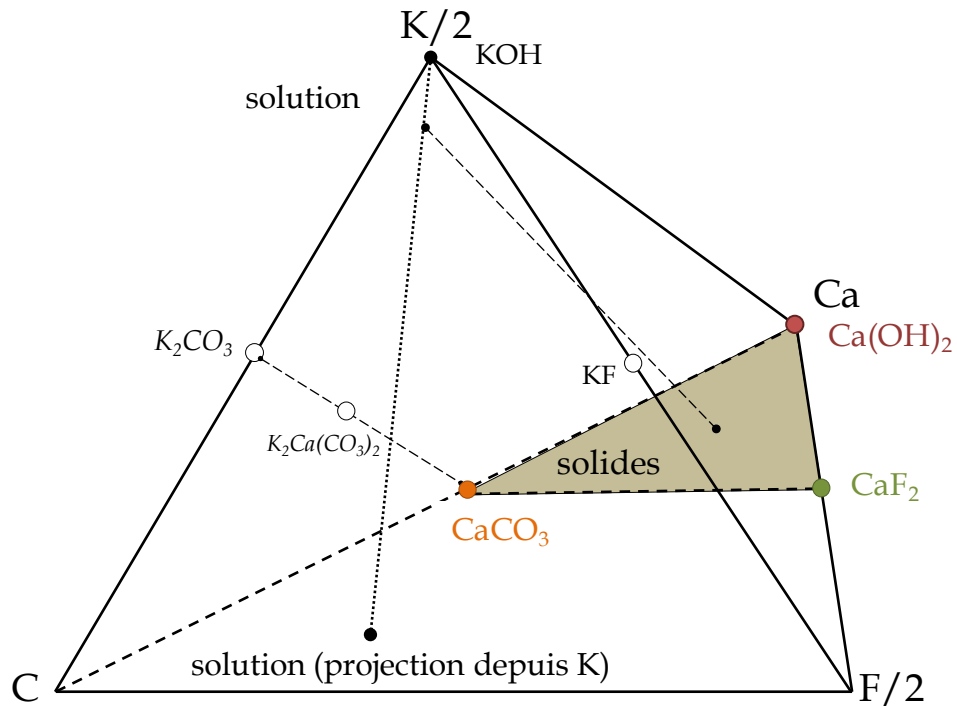
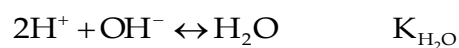
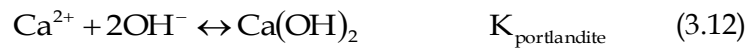


Figure 3.1 : Représentation chémographique du système K-Ca-C-F. Les solides trop solubles pour être stables dans les conditions du procédé sont indiqués en italiques.

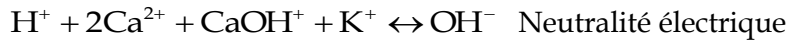
### 3.2.2. Sous-systèmes et tampons minéralogiques

#### 3.2.2.1. *Ca(OH)<sub>2</sub> dans une solution de KOH*

L'équilibre chimique entre la portlandite et une solution de KOH à température fixée détermine l'activité en solution de  $\text{Ca}^{2+}$  (et de  $\text{CaOH}^+$ ) en vertu de :

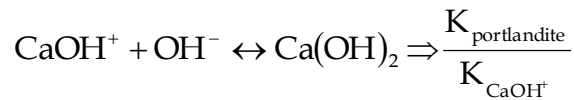






Dans l'eau pure et pour  $\text{KOH} < 10^{-2} \text{ mol/kg}$  environ,  $\text{H}^+$  et  $\text{CaOH}^+$  peuvent être négligés devant  $\text{Ca}^{2+}$  et l'équilibre des charges se traduit par  $2\text{Ca}^{2+} \approx \text{OH}^-$ . Compte-tenu de (3.12) cet équilibre conduit à une solubilité pratiquement constante en assimilant activité et concentrations.

Dans les eaux plus chargées en  $\text{KOH}$  dissous qui constituent le domaine d'intérêt ici ( $\text{KOH} > 10^{-1} \text{ mol/kg}$ ), l'équilibre des charges impose  $\text{K}^+ \approx \text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  devient très petit devant  $\text{CaOH}^+$ , et l'équilibre portlandite-solution est plus commodément décrit par :



conduisant à la relation strictement linéaire entre les logs d'activités qui prédit une relation inverse entre la concentration de  $\text{Ca}$  (solubilité) et le titre en  $\text{KOH}$  de la solution :

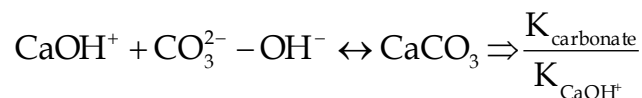
$$\log[\text{CaOH}^+] + \log[\text{OH}^-] = \log K_{\text{portlandite}} - \log K_{\text{CaOH}^+} \quad (3.14)$$

### 3.2.2.2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{CaCO}_3$ dans une solution de $\text{KOH}$

L'ajout des carbonates au système conduit à prendre en considération les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  (prédominants en milieu basique) et  $\text{HCO}_3^-$ . L'équilibre avec un carbonate solide impose une relation supplémentaire :



ou bien



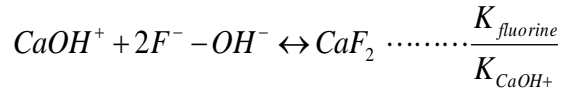
$$\log[\text{CaOH}^+] + \log[\text{CO}_3^{2-}] - \log[\text{OH}^-] = \log K_{\text{carbonate}} - \log K_{\text{CaOH}^+} \quad (3.15)$$

qui combinée à (3.14) donne la relation entre activités suivante permettant de prédire une forte augmentation du carbonate dissous avec le titre en KOH des solutions à l'équilibre avec calcite et portlandite:

$$\log[\text{CO}_3^{2-}] - 2\log[\text{OH}^-] = \log K_{\text{carbonate}} - \log K_{\text{portlandite}} \quad (3.16)$$

### 3.2.2.3. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{CaF}_2$ dans une solution de KOH

L'équilibre avec la fluorine impose une relation distincte :



$$\log[\text{CaOH}^+] + 2\log[\text{F}^-] - \log[\text{OH}^-] = \log K_{\text{fluorine}} - \log K_{\text{CaOH}^+} \quad (3.17)$$

qui combinée à (3.14) donne la relation entre activités et prédit une augmentation du fluor dissous proportionnelle au titre en KOH:

$$2\log[\text{F}^-] - 2\log[\text{OH}^-] = \log K_{\text{fluorine}} - \log K_{\text{portlandite}} \quad (3.18)$$

Les relations (3.14), (3.16) et (3.18) sont représentées sur la Figure 3.2 avec les valeurs des constantes d'équilibre tirées de la base de données SLOOP98 à 25°C.

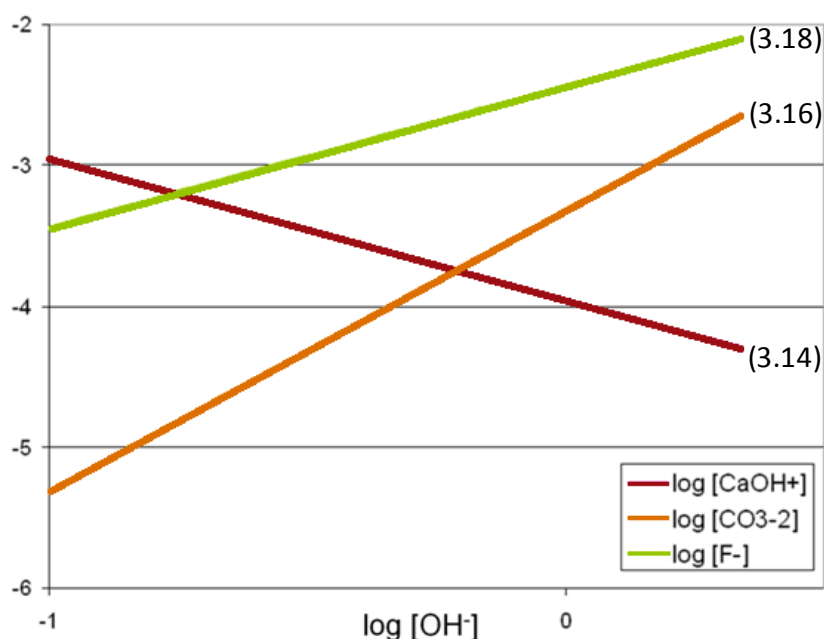


Figure 3.2 : Représentation en log [activités] des équilibres portlandite solution (3.14) et des équilibres avec la calcite- (3.16) et la fluorine (3.18) en présence de portlandite.

### 3.2.3. Surfaces de saturation à activité de $[\text{OH}^-]$ constante

La représentation ci-dessus met l'accent sur le rôle du titre en KOH de la solution sur les concentrations en constituants peu solubles (Ca, C, F) à l'équilibre avec des couples de minéraux. Mais elle ne permet de représenter la contrainte résultant de l'équilibre solide-solution que pour la portlandite, qui ne contient qu'un seul constituant autre qu' $\text{OH}^-$ . Pour représenter graphiquement la contrainte d'équilibre entre la solution et les autres solides, il est plus avantageux de fixer l'activité de  $\text{OH}^-$  et de figurer les contraintes résultant de l'équilibre carbonate-solution (3.16) et fluorine-solution (3.18) sous forme de surfaces planes dans l'espace des activités  $\log [\text{CaOH}^+]$  vs  $\log [\text{F}^-]$  vs  $\log [\text{CO}_3^{2-}]$ , comme sur la Figure 3.3.

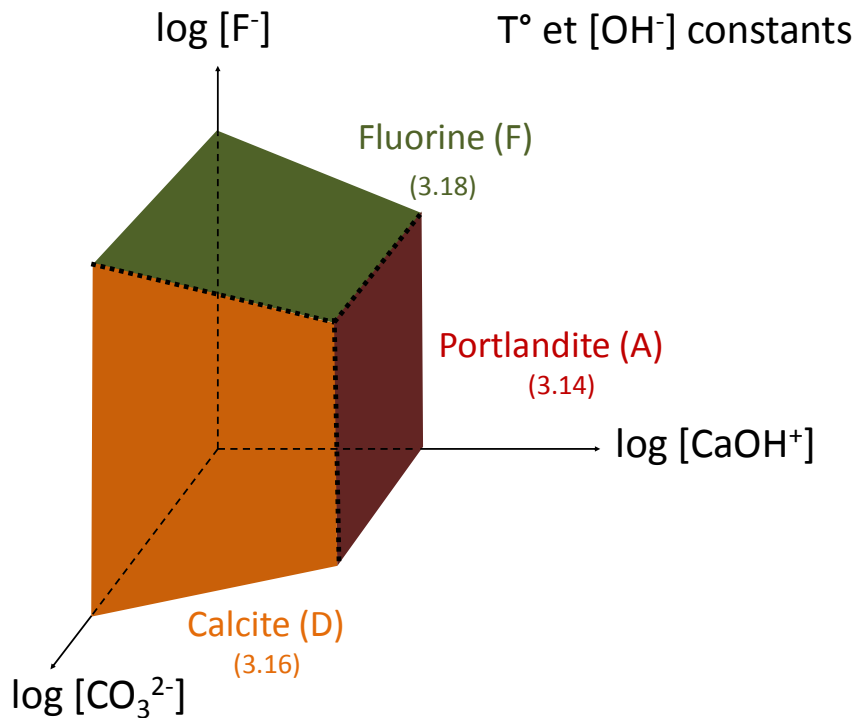


Figure 3.3 : Relations entre  $\log$  [activités] résultant des équilibres portlandite solution (3.14), calcite-solution (3.16) et fluorine-solution (3.18). Les arêtes du trièdre et le sommet figurent les équilibres avec deux et trois solides.

Le modèle thermodynamique que l'on se propose de construire doit permettre de retranscrire ces relations strictement linéaires, mais faisant intervenir des activités, en relations entre les grandeurs mesurables, i.e. les concentrations en K, Ca, C et F de la solution. D'autre part, il doit permettre de réaliser l'opération inverse (dite de spéciation) consistant, à partir d'un jeu de mesures de concentration en K, Ca, C, F de calculer les activités, i.e. l'état thermodynamique de la solution à la température spécifiée, et donc les sursaturations ou les sous-saturations de la phase fluide par rapport aux minéraux. Il sera fait surtout appel au premier type de représentation (KOH variable, Figure 3.2) pour le montage du modèle, et au second type (KOH fixé, Figure 3.3) pour l'exploration expérimentale de la surface d'équilibre fluorine-solution, en particulier dans le domaine sous-saturé en portlandite.

### 3.3. Montage du modèle thermodynamique

Les résultats obtenus pendant l'étude thermodynamique ont permis de calibrer un modèle de spéciation adapté au système étudié. Tout d'abord seront présentés les résultats obtenus pour la variation de la solubilité de la portlandite avec la concentration en KOH du milieu. Ensuite, les variations des courbes d'équilibre des différents solides avec la concentration en KOH seront exposées.

#### 3.3.1. Données antérieures

Les données trouvées dans la littérature [30], [41] ne concernent que le système sans fluor. Ainsi, dans un premier temps les modèles existants seront ajustés aux valeurs de la littérature.

La solubilité de la portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) dans une solution de KOH a été étudiée par Duchesne et Reardon [41]. Elle a été déterminée pour différentes concentrations de KOH, comprises entre 0 et 4 molal à 25°C représentées sur la Figure 3.4.

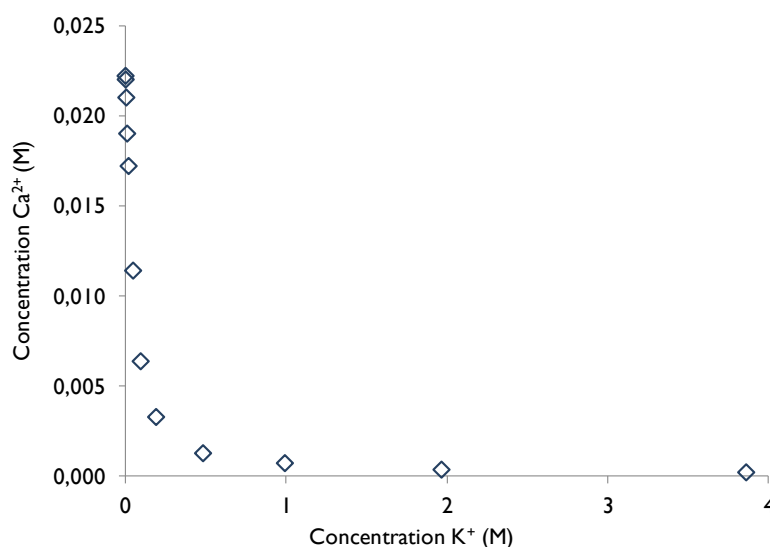


Figure 3.4 : Influence de la concentration de KOH sur la solubilité de  $\text{Ca(OH)}_2$  à 25°C [41]

Le système  $\text{Ca(OH)}_2\text{-CaCO}_3$  a été étudié ensuite par Reardon et Fagan [30]. Dans ce travail, les auteurs ont constaté que pour atteindre l'équilibre par dissolution de la seule portlandite dans une solution de KOH, il faut un peu

moins de 24 heures (certains auteurs cités par [32] affirment qu'une heure y suffit). Le problème se pose dans le cas du mélange  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaCO}_3$  dans la mesure où équilibrer la solution avec la calcite en la dissolvant nécessite deux mois [30]. Cet équilibre peut cependant être atteint plus rapidement en précipitant la calcite dans un système sursaturé en carbonate soit par ajout de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , soit par ajout de  $\text{CO}_2$  [30].

Dans les deux études citées ci-dessus, les liquides sont filtrés sur une membrane d'acétate de cellulose de  $0,22\ \mu\text{m}$  d'ouverture de pore [30], [41]. Ce type de matériau est susceptible d'être détérioré du fait de l'agressivité du milieu d'étude. Le solide doit par ailleurs être lavé plusieurs fois à l'éthanol puis séché afin d'éliminer la solution résiduelle du solide après filtration [30].

Le dosage du calcium n'est pas facile dans la mesure où le potassium perturbe la réponse du calcium. Cet effet augmentant avec la concentration en KOH, il rend nécessaire un contrôle accru des effets de matrice. Dans le premier article cité ci-dessus, le dosage de calcium est effectué par absorption atomique [41]. Les effets de matrice du KOH peuvent y être limités en traitant les échantillons avec une solution de chlorure de lanthane à 10% avant l'analyse. Dans le second article, le dosage du calcium est effectué par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Spectrometry) [30]. Pour ce dosage, les échantillons sont préalablement neutralisés avec de l'acide nitrique.

Le dosage du carbone dissous est effectué par ajout d'acide nitrique et d'azote gazeux en concentrations connues pour permettre la conversion des ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{CO}_2$ , destiné à être analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Aucune méthode de dosage du Ca ne permettant de supprimer les effets de matrice, trois étalons de même concentration en KOH ont été préparés, chacun avec des ajouts dosés de calcium différents. Ces étalons ont permis la construction d'une courbe de calibration de Ca pour chaque concentration en KOH, utilisée dans nos propres mesures.

#### **3.3.1.1. Solubilité de la portlandite dans KOH**

La Figure 3.5 montre le premier niveau d'ajustement réalisé pour mettre en conformité les courbes d'équilibre portlandite-solution avec les données de [41], sous plusieurs options de calcul des coefficients d'activité (B-dot ; modèles

Pitzer). Le calcul nécessite une extension de la base de données pour informer les propriétés de la portlandite, qui ne sont pas dérivées de SLOP98 mais reprises de Thermoddem et ajustées pour rendre compte de sa solubilité expérimentale dans l'eau pure. Cet ajustement n'est malheureusement pas indépendant du modèle de calcul des coefficients d'activité du fait qu'une solution à l'équilibre avec  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ne peut pas être assez « diluée » pour être bien décrite par la loi limite de Debye-Huckel).

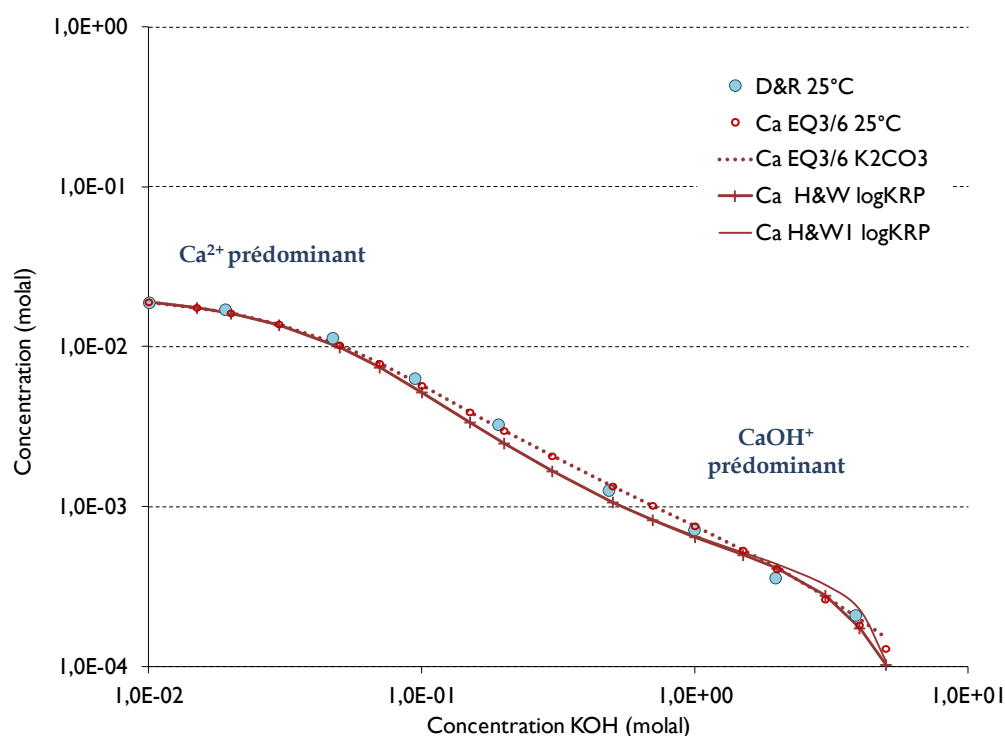


Figure 3.5 : Ajustement des modèles avec les données de Duchesne & Reardon [41] pour la solubilité de la portlandite dans KOH à 25°C.

La comparaison entre modèles et données expérimentales publiées montre, de manière assez inattendue, que le modèle B-dot (EQ3/6) reproduit mieux l'allure générale de la courbe de solubilité que les modèles Pitzer avec leurs jeux publiés de coefficients d'interaction. Nous interprétons cet état de fait comme une justification de l'importance du complexe  $\text{CaOH}^+$ , qui dans son domaine de prédominance ( $\text{KOH} > 0.1\text{M}$ ) contrôle effectivement la solubilité de la portlandite. Pour affiner l'ajustement du modèle B-dot, il faudrait réévaluer le coefficient B-dot lui-même. Le fait que le modèle B-dot standard, optimisé pour

les solutions dominées par NaCl, conduise ici à une estimation à peu près juste du coefficient d'activité est en partie fortuit.

Pour des solutions dont la force ionique est aussi élevée, le modèle B-dot présente l'inconvénient de ne pas bien rendre compte de l'activité des ions majeurs ( $K^+$ ,  $OH^-$ ) et du solvant ( $H_2O$ ). Un ajustement des modèles Pitzer sera proposé ensuite à partir des résultats expérimentaux pour le système complet.

### 3.3.1.2. Extension aux carbonates

Les données publiées sur l'équilibre portlandite-calcite-dans une solution de KOH (jusqu'à 4 mol/kg) sont limitées au travail de Reardon & Fagan [30] conduit à 25°C. Leurs résultats montrent un accroissement substantiel de la solubilité de la calcite avec le titre en KOH comme exposé sur la Figure 3.6.

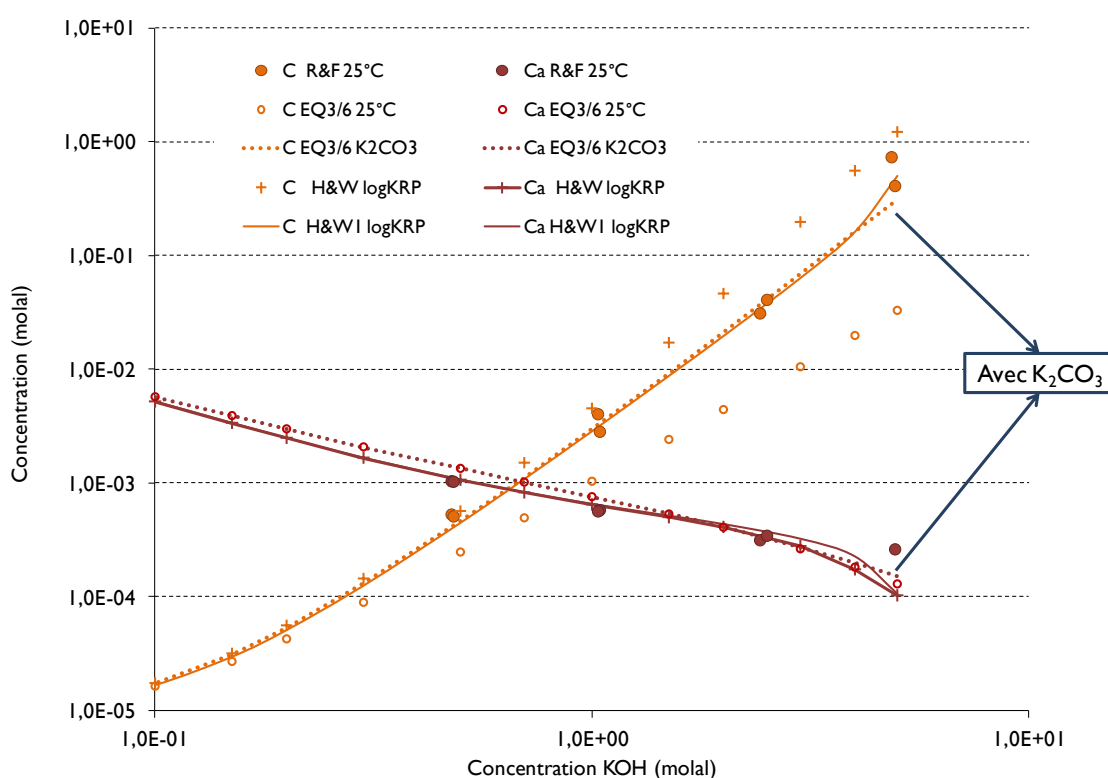


Figure 3.6 : Ajustement du B-dot sur les données de Reardon & Fagan [30] et comparaison avec diverses versions des modèles Pitzer pour les teneurs totales en solution de C et de Ca à l'équilibre calcite-portlandite dans KOH à 25°C.



Le modèle B-dot standard prédit que le contenu en C dissous croît comme le carré du titre en KOH, conformément à (3.16) et à l'hypothèse que  $\text{CO}_3^{2-}$  est l'espèce largement majoritaire. Les données expérimentales montrent une croissance nettement plus rapide du C dissous, encadrée par les prédictions des différents modèles Pitzer. Deux options d'ajustement sont possibles :

1) introduire dans le modèle B-dot un complexe supplémentaire  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , dont la présence augmente le contenu en C total à l'équilibre ; l'ajustement est effectué (Figure 3.6) en estimant la constante de dissociation de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  à partir de l'excès de C expérimental par rapport au B-dot standard ;

2) ajuster un paramètre d'interaction entre  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  dans Pitzer.

Les deux procédures ont très peu d'incidence sur la courbe qui représente Ca total, et on pourra admettre que la concentration en C dissous n'a que très peu d'effet en retour sur la solubilité de la portlandite (Ca).

### 3.3.2. Prédiction sur la solubilité de la fluorine

Les modèles qui précèdent (ajustés ou non aux données sur Ca et sur les carbonates) contiennent les ingrédients nécessaires pour étendre le calcul des équilibres au système fluorine-calcite-portlandite dans des solutions de KOH. Dans ce système, la solution aqueuse est susceptible de contenir l'ion  $\text{F}^-$  et le complexe  $\text{CaF}^+$ , dont la constante de dissociation est déjà informée.

Conformément à la relation (3.18), le modèle B-dot prédit une concentration en F à l'équilibre fluorine-calcite-portlandite qui varie proportionnellement au titre en KOH de la solution (Figure 3.7). La concentration prédite dans une solution de KOH 100g/kg (1,78M) est de 5,8 mmol (110 ppm) de F dissous.

Ces courbes représentent l'équilibre de la solution avec les trois solides. Mais elles sont en pratique identiques à celles qui décrivent les teneurs en Ca, C ou F à l'équilibre dans les systèmes réduits  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -solution,  $\text{CaCO}_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -solution ou  $\text{CaF}_2$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -solution. Selon les prédictions du modèle thermodynamique, la concentration en Ca du fluide est pratiquement fixée par l'équilibre avec la portlandite ; elle varie beaucoup avec le titre en KOH, mais elle n'est guère affectée par la présence de C ni de F dissous.

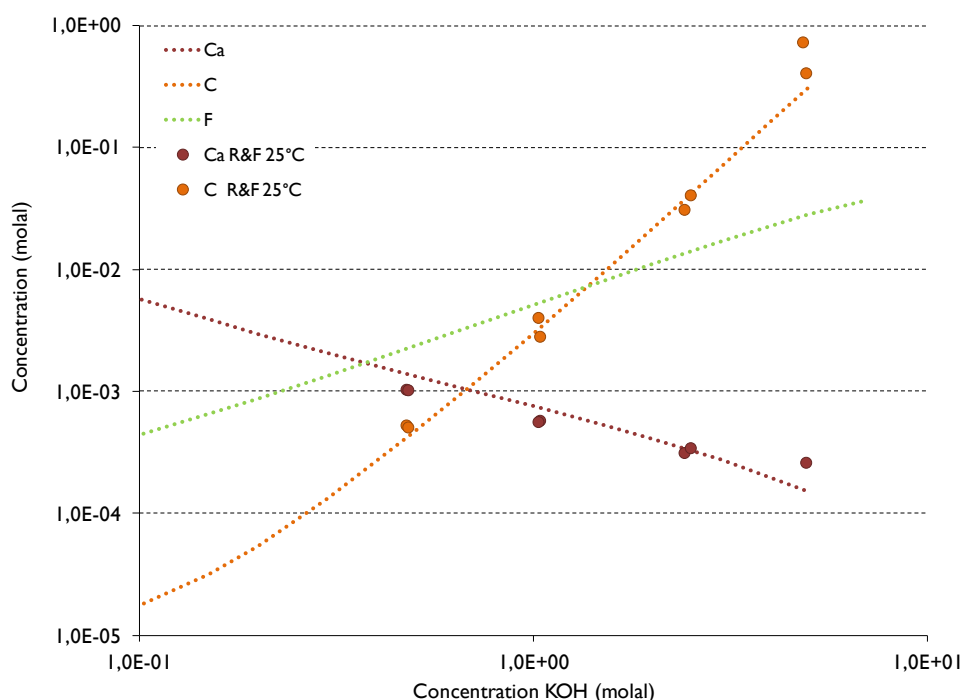


Figure 3.7 : Prédiction du B-dot ajusté aux données de Reardon & Fagan [30] sur les teneurs en Ca, C et F à l'équilibre fluorite-calcite-portlandite dans KOH à 25°C.

### 3.3. Ajustement au système étudié

#### 3.3.1. Surfaces de saturation à KOH constant

Le modèle thermodynamique permet de décrire les surfaces de saturation en portlandite, calcite et fluorine de la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** en utilisant cette fois comme coordonnées les concentrations (mesurables) dans la solution à la place des activités des ions majoritaires. La Figure 3.8 montre la projection sur les plans Ca-C et Ca-F des courbes d'équilibre à deux solides issues du point triple, et leur migration avec la concentration en KOH de la solution. La Figure 3.9 montre les migrations (faibles) de ces mêmes courbes avec la température.

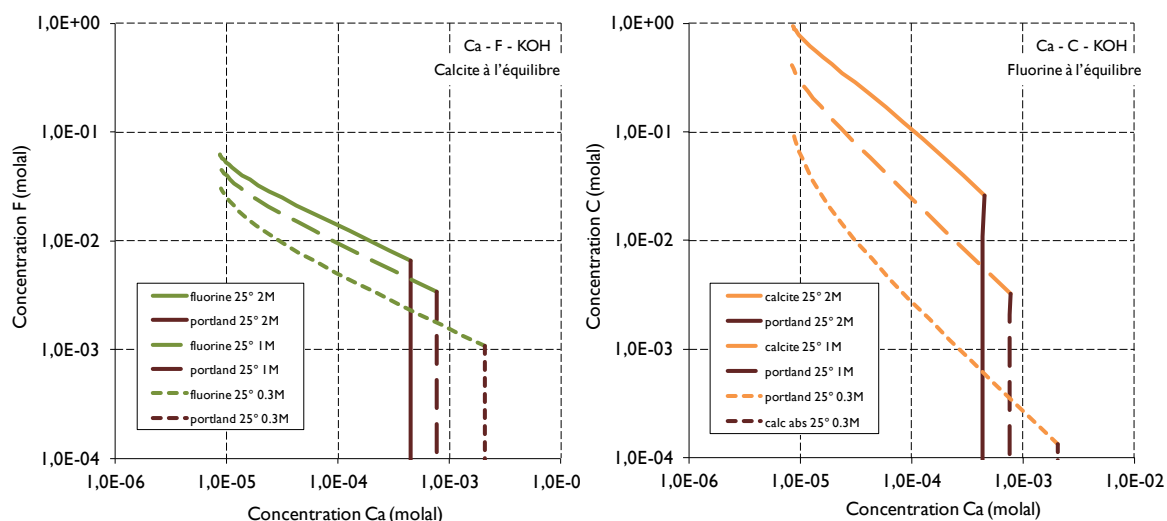


Figure 3.8 : Prédiction du modèle B-dot sur les teneurs en Ca, C et F dans le fluide à l'équilibre avec calcite, fluorine et portlandite dans KOH (0,3M ; 1M ; 2M) à 25°C.

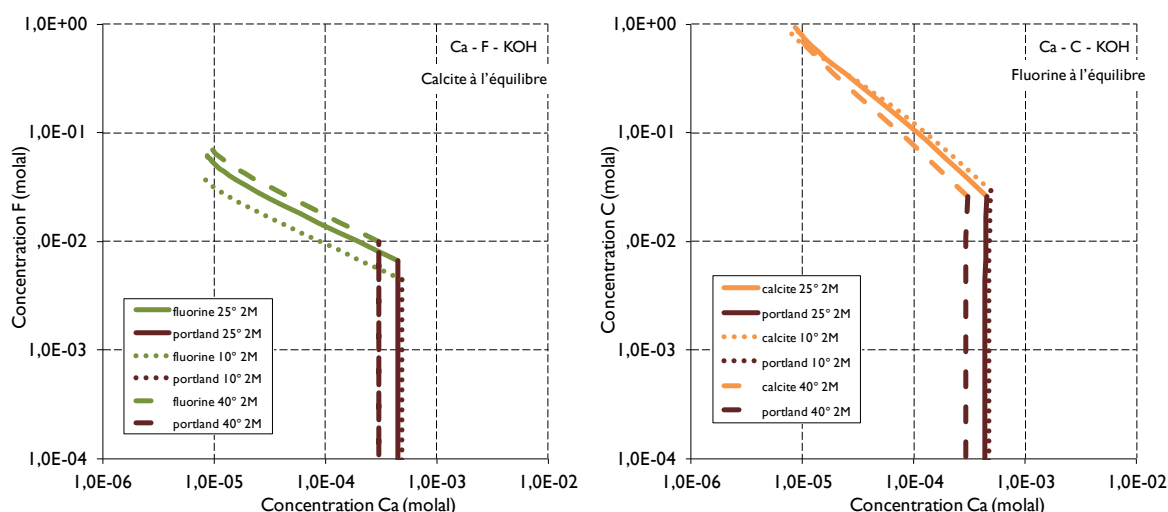


Figure 3.9 : Prédiction du modèle B-dot sur les teneurs en Ca, C et F dans le fluide à l'équilibre avec calcite, fluorine et portlandite dans KOH 2M à 10°C, 25°C et 40°C.

### 3.3.2. Résultats expérimentaux

La stratégie adoptée pour affiner le modèle thermodynamique consiste à tester la position réelle de ces courbes modèles en construisant une famille de mélanges solides-solution à KOH constant dont la composition totale est choisie pour obtenir à l'équilibre des assemblages à trois, deux ou un seul solide. Une dizaine de mélanges distincts (Figure 2.1) constitués de portlandite (pour Ca) et de solutions de KOH,  $K_2CO_3$  et HF ont été choisis pour explorer le système en faisant varier sa composition : les mélanges 1 à 5 sont par construction

excédentaires en portlandite, et les mélanges 6 à 10 déficitaires ; les mélanges 3, 5 et 10 ne contiennent pas de C et ne peuvent pas atteindre l'équilibre avec la calcite ; les mélanges 1, 3 et 6 ne contiennent pas de F et ne peuvent pas précipiter la fluorine ; seuls les mélanges 2 et 4 peuvent espérer atteindre l'équilibre avec les trois solides.

Les expériences fournissent des teneurs en Ca, C et F, à 25°C, pour des solutions contenant 10, 50, 100 et 200 g KOH /kg d'eau. Ces données peuvent être directement comparées aux surfaces de saturation calculées par le modèle. Un autre jeu des valeurs à 100g/kg de KOH a été exploré à 15°C, les résultats seront comparés plus loin avec ceux à 25°C.

### **3.3.2.1. Domaine saturé en portlandite**

Les mélanges 1 à 5 sont excédentaires en portlandite et les compositions du fluide obtenues pour ces mélanges sont saturées en portlandite. Le mélange 3 correspond à un mélange de portlandite seule avec la solution de KOH, et il fournit directement la solubilité de la portlandite dans une solution de KOH sans autre anion qu'OH<sup>-</sup>. Les concentrations en calcium qui ont été déterminés pour ce mélange sont représentées sur la Figure 3.10 et comparées aux divers modèles.

Il ressort des différents résultats sur la solubilité de la portlandite :

- ❖ que cette solubilité dépend très peu de la température ;
- ❖ qu'elle est peu sensible à l'activité des anions autres que OH<sup>-</sup> (conformément aux prédictions du modèle);
- ❖ qu'à fort titre en KOH (> 1M), les expériences indiquent un excès de Ca dissous par rapport aux valeurs prédites par les différents modèles ; un ajustement du coefficient  $C_{MX}$  d'interaction entre Ca<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup> est proposé pour en rendre compte dans les modèles Pitzer : il conduit ici à adopter un modèle (HW1), dérivé de celui de [39], dans lequel le coefficient  $\theta$  d'interaction OH<sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est également ajusté aux données de [30]. Un ajustement très voisin peut être obtenu en retouchant les paramètres d'interaction de [40].
- ❖ La Figure 3.10 présente également les données de la littérature [41] sur la solubilité de la portlandite. Conformément aux prédictions des modèles, la concentration en KOH a un effet contraire sur la solubilité de la portlandite, via l'effet d'ion commun OH<sup>-</sup>. Toutefois, les valeurs de Ca dissous trouvées dans la

littérature [41] sont inférieures à celles obtenues expérimentalement pour les concentrations en KOH comprises entre 50 et 200 g/kg. Nous attribuons cette différence à la difficulté du dosage du Ca dissous et aux effets de matrice du potassium qui n'ont été pas supprimés ou contrôlés.

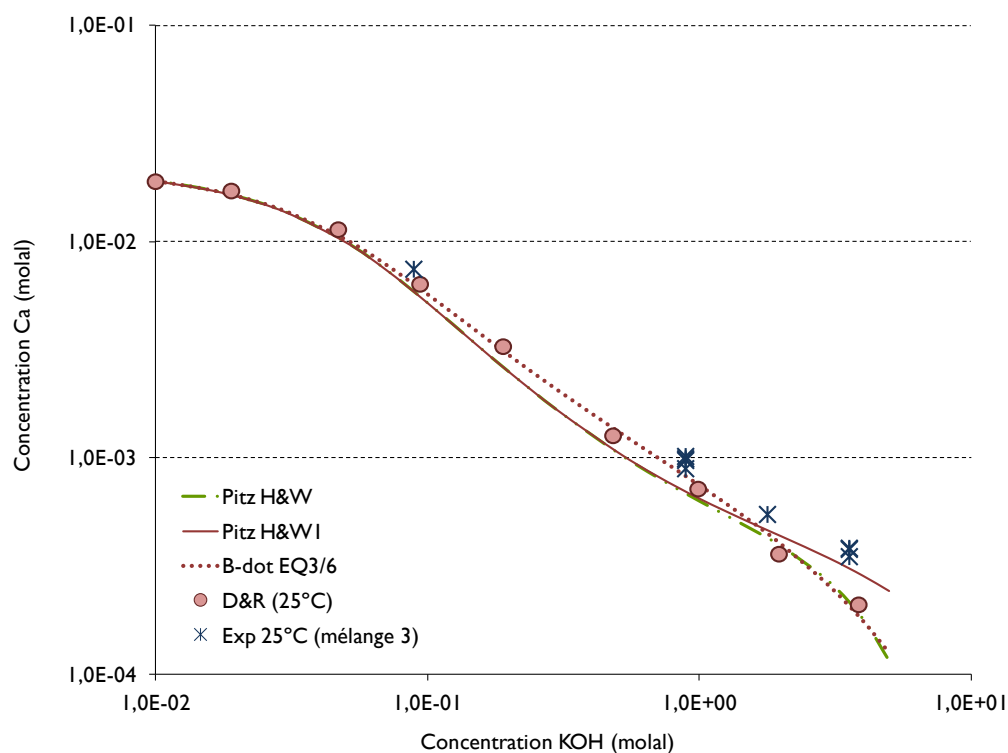


Figure 3.10: Concentrations en Ca mesurées dans les expériences vs. prédictions des modèles dans le fluide à l'équilibre avec la portlandite en fonction du titre en KOH.

La solubilité de la fluorine dans les solutions de KOH à l'équilibre avec la portlandite est déterminée par les résultats analytiques pour les mélanges de type (4) et (5). Les résultats expérimentaux correspondants sont comparés aux courbes d'équilibre solution-portlandite-fluorine modélisées en fonction du titre en KOH sur la Figure 3.11.

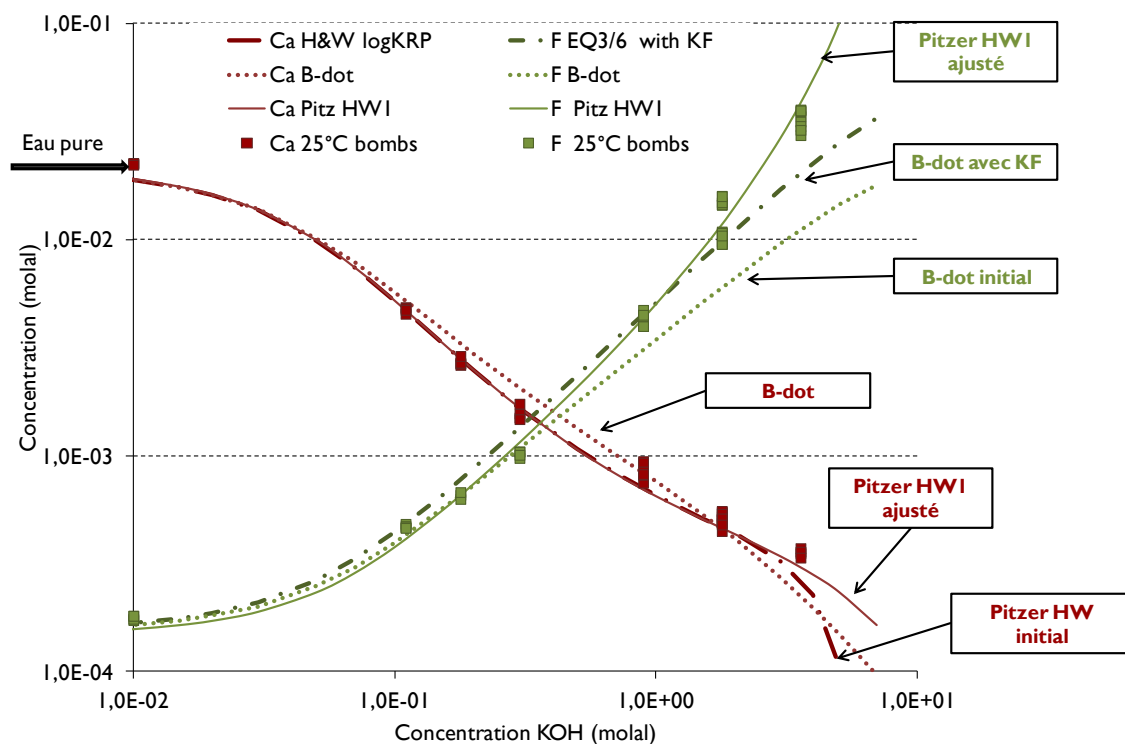


Figure 3.11 : Concentrations en F et Ca mesurées vs. prédictions des modèles dans le fluide à l'équilibre avec fluorine et portlandite à 25°C.

Aux concentrations modérées en KOH ( $< 0.5\text{M}$ ) les modèles montrent très peu de différence et les résultats expérimentaux sont en accord avec les modèles.

Aux fortes concentrations en KOH ( $> 1\text{M}$ ) le modèle B-dot sous-estime très nettement la teneur en F dissous à l'équilibre fluorine-portlandite, sauf à introduire un complexe de plus (KF) et à ajuster sa constante d'équilibre.

Au contraire, la concentration en F dissous est mieux estimée par les modèles Pitzer, Figure 3.11. Cette estimation est la même avec ou sans ajustement du modèle pour Ca, ce qui signifie qu'elle repose essentiellement sur une estimation correcte du coefficient d'activité de  $\text{Ca}^{2+}$  dans ces conditions. Le modèle Pitzer ajusté ne requiert l'introduction d'aucune interaction spécifique entre les ions  $\text{F}^-$  et  $\text{K}^+$  ou  $\text{OH}^-$  et l'introduction d'un complexe  $\text{CaF}^+$  est sans effet sur la solubilité de la fluorine.

C'est donc le modèle Pitzer (ajusté pour Ca dissous) qui sera retenu dans la suite des discussions, et pour l'interprétation des données cinétiques. Outre qu'il fournit une estimation plus précise de la solubilité de la fluorine, le modèle Pitzer donne, en prime, une estimation bien meilleure de l'activité du solvant.

### 3.3.2.2. Domaine sous-saturé en portlandite

Les compositions du fluide obtenues à 15 et 25°C pour une concentration en KOH de 100 g/kg (1,78 M) sont comparées sur la Figure 3.12 aux courbes d'équilibre fluorine-solution et portlandite-solution prédites à 25°C par le modèle Pitzer.

Les mélanges 1 à 5 (portlandite excédentaire) conduisent invariablement à une teneur constante en Ca, et des teneurs un peu plus variables en C et F. Ce résultat démontre que l'équilibre avec la portlandite est bien atteint et que le contenu en C ou F dissous n'a que très peu d'influence sur l'équilibre portlandite-solution, conformément aux prédictions des différents modèles. Les valeurs les plus élevées en C (compositions 1, 2) et en F (compositions 4, 5) représentent en principe des solutions équilibrées respectivement avec portlandite-calcite et portlandite-fluorine. Les valeurs sont assez groupées pour F, et par conséquent l'équilibre portlandite-fluorine est assez bien contraint ; c'est beaucoup moins net pour le C dissous, très variable en raison des difficultés d'analyse.

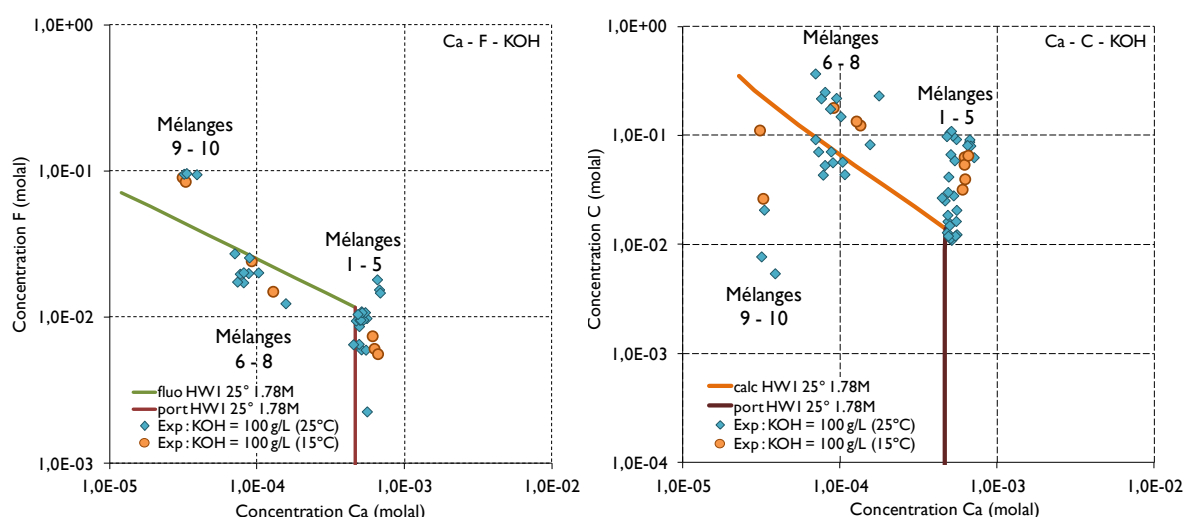


Figure 3.12 : Teneurs en Ca, C et F dans les échantillons à 100 g/kg eau en KOH et à 15 et 25 °C. Comparaison avec le modèle de Pitzer.

Les mélanges riches en C (6-8) conduisent à des solutions plus pauvres en Ca ( $10^{-4}$ ) et sous-saturées en portlandite. Les mélanges riches en F (9-10) conduisent

à des solutions extrêmement appauvries en Ca ( $10^{-5}$ ) dont la mesure devient incertaine. Si les solubilités à 15 et 25°C sont sensiblement les mêmes pour le couple fluorine-portlandite, elles diffèrent pour le carbonate, qui paraît plus soluble à basse température.

L'exploration de l'équilibre fluorine-solution est relativement difficile du fait des très basses teneurs en Ca qu'impose cet équilibre dans le domaine sous-saturé en portlandite. La difficulté croît avec le titre en KOH des solutions, qui augmente les effets de matrice (dans l'analyse de Ca) et fait baisser les teneurs, puisque la solubilité de la portlandite décroît. Nous n'avons pas pu doser de manière fiable des teneurs en Ca inférieures à  $10^{-5}$ , ce qui limite en pratique le domaine qui peut être exploré à des concentrations en F assez modestes ( $<0,3M$ ). La Figure 3.13 montre néanmoins l'accord entre les concentrations expérimentales et les courbes d'équilibre fluorine-solution calculées par le modèle Pitzer, et ce jusqu'à une concentration de 200g/kg de KOH (3,6M).

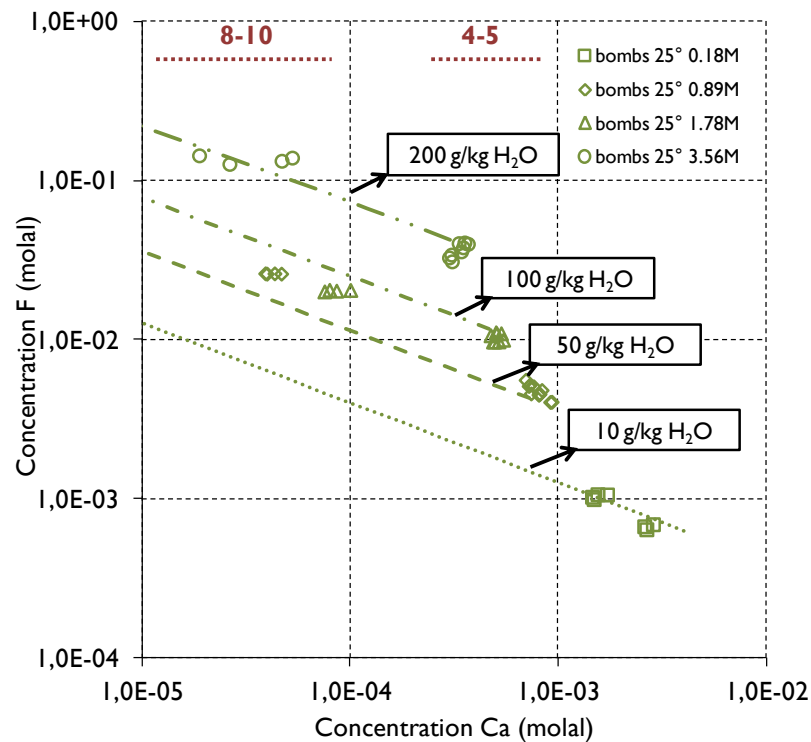


Figure 3.13 : Teneurs en Ca et F dans les expériences vs. courbes d'équilibre fluorine-solution calculées par le modèle Pitzer, pour différentes valeurs de la concentration de KOH.



Sur la Figure 3.13, les mélanges de type 4 et 5 conduisent à des solutions de KOH saturées à la fois en portlandite et en fluorine. Les mélanges du type 8 conduisent à des solutions nettement sous-saturées en portlandite, mais dans lesquelles le Ca est à peu près conforme aux prédictions du modèle. Les mélanges 9 et 10, trop riches en F, conduisent à des solutions fortement sous-saturées en portlandite dans lesquelles le contenu en Ca devient très difficilement mesurable ( $< 10^{-5}$ ).

La migration avec la température de ces courbes d'équilibre est très modeste, et nous n'avons pas réussi à la mettre en évidence expérimentalement. La Figure 3.14 montre ce que prédit le modèle Pitzer pour les courbes d'équilibre fluorine-solution et portlandite solution à la concentration nominale en KOH.

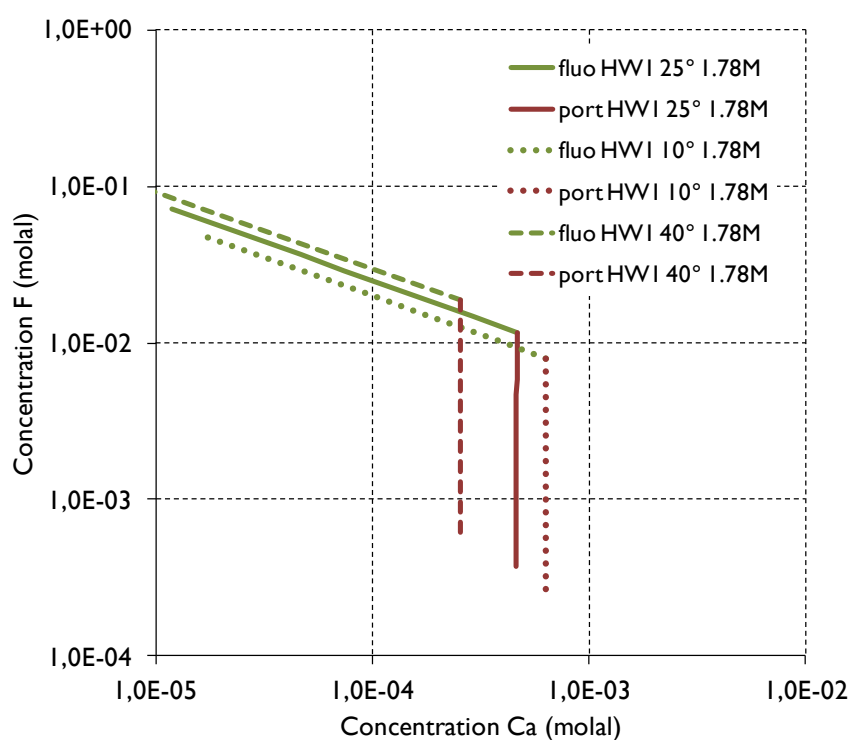


Figure 3.14 : Prédiction du modèle de Pitzer sur les teneurs en Ca et F dans le fluide à l'équilibre avec calcite, dans KOH 1,78M à 10°C, 25°C et 40°C.

### 3.4. Applications du modèle thermodynamique au procédé

#### 3.4.1. Variations de KOH et rabattement du fluor

A température fixée, une solution de KOH saturée en portlandite et en fluorine possède la concentration minimale en F qui puisse être atteinte par précipitation de fluorine. Toute autre solution en équilibre avec la fluorine, mais sous-saturée en portlandite, aura une concentration plus élevée en F. Du point de vue du rabattement de F, les courbes d'équilibre de la Figure 3.15 correspondent à l'optimum de fonctionnement du procédé.

Examinons maintenant les conséquences d'une concentration par évaporation de la solution issue du procédé, lorsque celui-ci est optimal. La concentration en F dissous à l'équilibre augmente plus vite que le titre en KOH (Figure 3.15). Par conséquent, une solution à 100g/kg de KOH issue du procédé, puis concentrée à 250g/kg par évaporation contiendra un peu moins de F qu'une solution à 250g/kg de KOH issue directement du procédé. L'évaporation induira en outre une augmentation du Ca dissous, alors que la portlandite est moins soluble dans la solution plus concentrée ; l'évaporation doit donc induire la précipitation d'un peu de portlandite.

Inversement, une solution initialement concentrée (KOH = 250 g/kg) et en équilibre avec les trois solides sera après dilution à 100 g/kg sous-saturée en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Si une telle solution est remise en contact avec de la portlandite, elle en dissoudra un peu et devra précipiter un peu de fluorine et de carbonate solide pour revenir à l'équilibre.

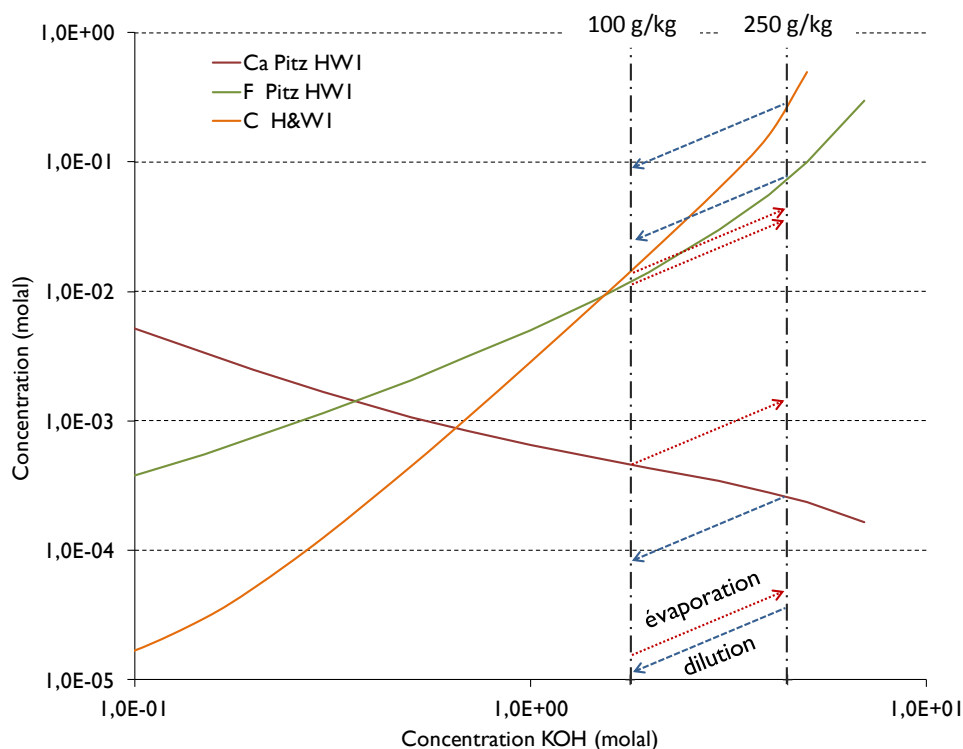


Figure 3.15 : Composition des solutions en équilibre avec portlandite, calcite et fluorine et soumises à une variation de concentration en KOH par évaporation ou dilution.

### 3.4.2. Diagnostic de l'expérience pilote (nov. 2008)

Les compositions enregistrées dans l'expérience pilote de novembre 2008 sont présentées sur la Figure 3.16, où elles sont comparées aux compositions à l'équilibre. Des incertitudes pèsent sur les concentrations mesurées dans le pilote, en particulier pour les valeurs du C dissous (analysé deux mois après l'expérience), mais les teneurs en Ca y sont bien trop variables pour présumer que le système était partout saturé en portlandite.

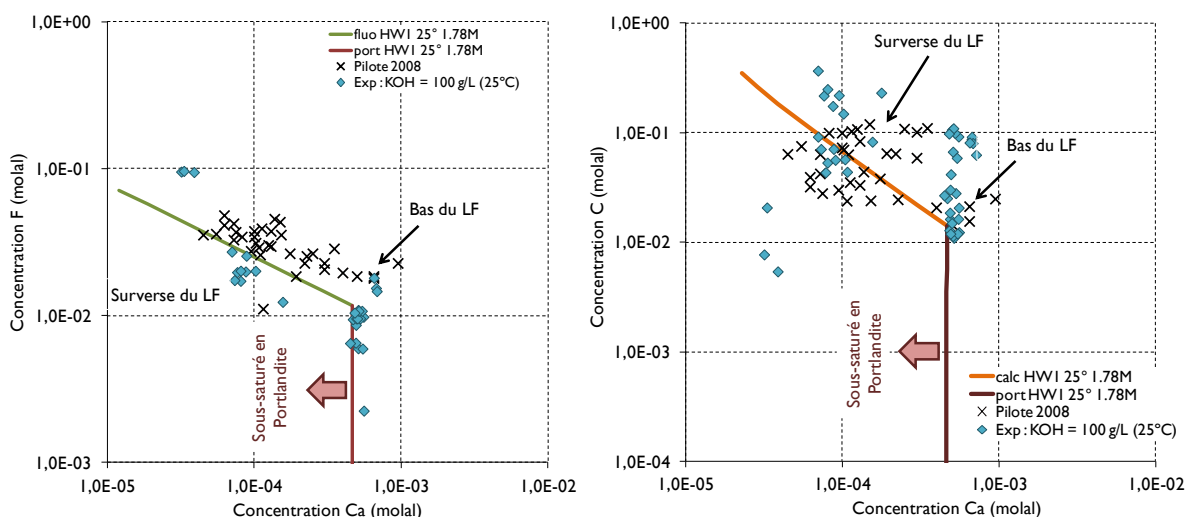


Figure 3.16 : Concentrations en Ca, C et F mesurées à différentes hauteurs dans le lit fluide (pilote 2008) comparées aux données d'équilibre expérimentales et au modèle de Pitzer.

Les compositions du fluide prélevé à la base du lit, là où la portlandite fraîche est injectée, sont logiquement les plus riches en Ca et peuvent être considérées comme en équilibre avec la portlandite. Ces compositions paraissent sursaturées en fluorine et elles ont des teneurs en C dissous compatibles avec l'équilibre calcite-portlandite. A l'opposé, les concentrations en Ca en haut du réacteur et à la surverse sont beaucoup plus basses ; la solution y est clairement sous-saturée en portlandite, mais elle peut être en équilibre avec la fluorine et la calcite. Cet enregistrement fournit un exemple de l'enrichissement en F et C qui accompagne l'épuisement de la portlandite dans le réacteur, et de l'intérêt du dosage du Ca dissous pour déterminer si le système est saturé ou non en portlandite.

Par ailleurs, les concentrations en C dissous, très élevées à la surverse, sont fortement rabattues lorsque la solution est réinjectée à la base du lit fluide avec une charge de portlandite fraîche en suspension. Cela signifie que la solution de surverse (sous-saturée en portlandite) réagit avec la portlandite ajoutée dans le circuit de recyclage, et qu'elle précipite un excès de C dissous sous forme de carbonate solide (non identifié). Cette réaction parasite n'est possible que parce que le fluide est sous-saturé en portlandite à la surverse, et ce bien que la portlandite ait été sur-dosée dans l'expérience.

Au total, on notera que ce fonctionnement n'est pas optimal :

❖ du point de vue du rabattement du F, car la teneur en F à l'équilibre avec la fluorine augmente quand la solution n'est pas saturée en portlandite ;

❖ parce que dans ce cas le fluide utilise aussi le carbonate solide comme source de Ca pour précipiter la fluorine, et que la dissolution de ce carbonate élève considérablement la teneur en C dissous à la surverse ;

❖ et enfin parce qu'une réaction parasite de précipitation de cet excès de C dissous se produit dans le circuit de recyclage, réaction qui est de nature à introduire des fines supplémentaires dans le lit fluide.

### 3.5. Limitations du modèle

La fonction principale du modèle thermodynamique est d'établir la spéciation de toute solution expérimentale, et d'évaluer les sursaturations ou les sous-saturations par rapport aux minéraux. Cette fonction sera cruciale dans l'interprétation des cinétiques de réaction.

Le modèle thermodynamique choisi, de type Pitzer, rend bien compte des variations de solubilité de la portlandite et de la fluorine en fonction du titre en KOH, avec un nombre très limité d'ajustements des paramètres d'interaction par rapport aux valeurs publiées. Il présente néanmoins quelques faiblesses :

❖ la dépendance en température des équilibres est faible, mais pas clairement cernée par les expériences ;

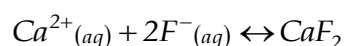
❖ le comportement du C dissous n'est pas mieux contraint qu'il ne l'était à travers les travaux antérieurs [30], faute de bonnes mesures du C dissous ;

❖ le modèle ne peut pas être utilisé pour des solutions très riches en  $F^-$  ni en  $CO_3^{2-}$ : la compétition entre anions n'a pas été vraiment explorée ; pour ajuster convenablement les coefficients d'interaction entre anions il aurait été nécessaire d'expérimenter dans des solutions proches de la saturation en solides très solubles (KOH, KF,  $K_2Ca(CO_3)_2$ ).

## Chapitre 4 : Etude expérimentale de la formation de la fluorine

---

Typiquement, dans les cas étudiés dans la littérature, la fluorine précipite au sein de la solution, par le mélange d'une solution riche en fluorure avec une solution préparée à partir d'un sel de calcium soluble, [10], [15].



A la suite de l'étude thermodynamique nous avons pu vérifier que la portlandite est très peu soluble dans des solutions concentrées en KOH, ce qui constitue une particularité importante de notre système par rapport à ceux déjà présentés dans la littérature. A priori, le calcium utilisé pour la formation de la fluorine provient essentiellement des grains de portlandite, et non de la solution. De ce fait, le système n'est pas -a priori- très favorable à la croissance des grains de fluorine et à la production de cristaux de grande taille.

L'étude cinétique expérimentale de la formation de la fluorine a comme objectif de dévoiler les mécanismes mis en jeu dans la mesure où ils contrôlent l'avancement de la réaction (cinétique) et la granulométrie du produit. Les trois configurations expérimentales utilisées pour déchiffrer ces mécanismes ont été présentées dans le volet « matériaux et méthodes ». Les résultats et les éléments de compréhension du procédé qu'elles ont fourni sont décrits successivement.

### 4.1. Expériences avec ajout progressif des réactifs (semi-batch)

L'ajout progressif des réactifs est une option expérimentale qui reproduit, en réacteur parfaitement agité, un mélange dissymétrique, i.e. dans lequel l'un des réactifs est -localement et temporairement- minoritaire. Ces conditions sont inspirées de celles qui règnent au voisinage d'un injecteur dans le lit fluide, mais elles sont plus adaptées à la nécessité d'effectuer des prélèvements répétés que le lit fluide lui-même. La symétrie du problème est restaurée en effectuant

ce type d'expérience selon deux configurations opposées (A et B), dans lesquelles le milieu dominant (milieu de départ) est soit riche en F (A) soit riche en portlandite (B).

L'ajout progressif est réalisé avec une pompe péristaltique réglée à un débit de 10 mL/min. Pour ces expériences, la quantité de réactif ajouté a été ajustée de manière à arriver à un mélange stœchiométrique ( $F/Ca = 2$ ) après 100 min d'alimentation (correspondant à 1000 mL ajoutés) puis de terminer l'expérience dans des conditions d'excès substantiel du réactif ajouté (correspondant à l'ajout de 1500 mL de réactifs préparés). Pendant le déroulement de ces expériences, le système est maintenu en permanence hors d'équilibre par l'ajout progressif d'un réactif, mais il est également possible de programmer des pauses dans l'alimentation de manière à explorer la dérive du système fermé (*free drift*) et la manière dont il revient à l'équilibre à différents stades du mélange.

Les quantités molaires des réactifs dans les différentes expériences réalisées par ajout progressif sont résumées sur le Tableau 4.1. Pour chaque configuration, des systèmes concentrés et plus dilués en réactifs ont été testés. Les concentrations en KOH des solutions utilisées sont toujours fixées à 100 g/kg  $H_2O$ .

Tableau 4.1 : Liste des expériences d'ajout progressif effectuées. En rouge les expériences configuration A et en bleu les expériences configuration B.

| Expérience | T (°C) | Réacteur principal |                      | Réacteur d'alimentation |                      |
|------------|--------|--------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
|            |        | Nbr moles de F-    | Nbr moles $Ca(OH)_2$ | Nbr moles de F-         | Nbr moles $Ca(OH)_2$ |
| C1         | 15     | 1,35               | -                    | -                       | 1,02                 |
| C3         | 25     | 0,18               | -                    | -                       | 0,15                 |
| C4         | 25     | -                  | 0,1                  | 0,3                     | -                    |
| C5         | 25     | -                  | 0,68                 | 2,1                     | -                    |

Les résultats de ces expériences de mélange sont présentés tout d'abord sous l'angle du bilan matière : on enregistre l'avancement des réactions via les quantités consommées dans le réacteur, en vérifiant ponctuellement par DRX sur des prélèvements qu'elles sont cohérentes avec l'assemblage de phases en suspension.

Les écarts à l'équilibre (liés aux concentrations en solution) sont discutés ensuite, de même que la morphologie des solides formés.

#### 4.1.1. Bilans matière

##### 4.1.1.1. Configuration A

Dans cette configuration, l'expérience commence avec la solution fluorée (solution de KOH + HF) dans le réacteur principal. Le rapport Ca/F est très faible en début d'expérience, et il augmente au cours du temps, de même que la proportion de solide dans la suspension. La figure ci-dessous montre l'évolution pour le cas C1 (le plus concentré en réactifs).

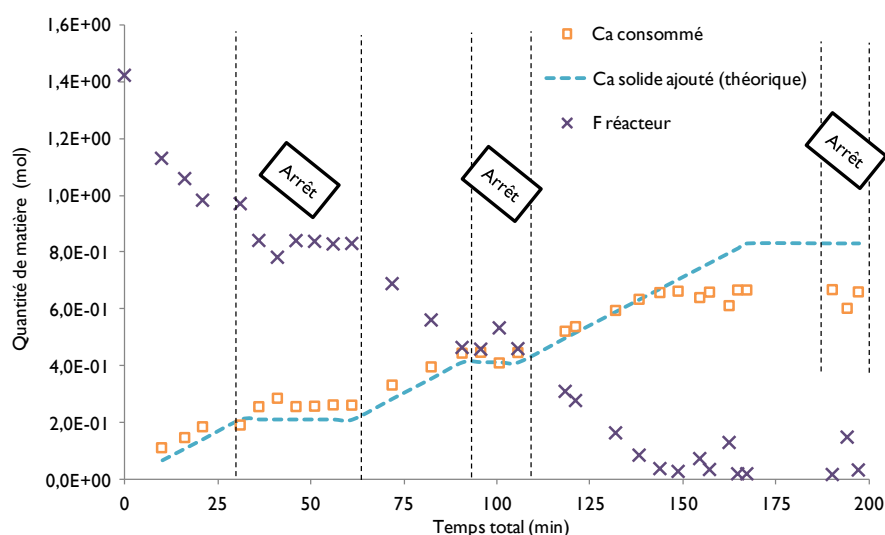


Figure 4.1 : Expérience C1 - Courbes de consommation du fluor (dosage en CI) et de la portlandite et de l'ajout de portlandite. NB : ces courbes représentent des nombre de moles dans le réacteur (de volume variable) et non des concentrations.

Compte tenu de la très faible quantité de Ca en solution, la consommation de fluorure au cours du temps permet d'évaluer la quantité de portlandite consommée, et de la comparer avec la quantité de portlandite ajoutée (estimée d'après le débit de la pompe, et de la concentration en portlandite dans le réacteur d'alimentation). Dans ce cas, la consommation du calcium coïncide (aux incertitudes de mesure près) avec son apport dans le réacteur (Figure 4.1). On notera que, pendant les périodes d'arrêt, les concentrations en F n'évoluent



pas de manière significative : il n'apparaît pas de retard mesurable. La seule information obtenue sur la cinétique de réaction est donc qu'elle est très rapide, sans doute trop rapide pour qu'un éventuel retard à la consommation de la portlandite soit détectable à partir du bilan de la réaction.

Les données DRX fournissent une information un peu plus nuancée. 5 minutes après le premier arrêt d'alimentation (temps total = 36 min), le premier échantillon solide extrait ne contient pas de portlandite visible, mais il contient de la fluorine et de la calcite, Figure 4.2 (I). Après 20 min la calcite a disparu, Figure 4.2(II). Cette observation suggère que la portlandite est consommée très rapidement, comme l'indique la consommation du fluor, mais que la calcite (phase mineure apportée avec la portlandite) est consommée un peu moins vite. Comme attendu, en milieu d'expérience le seul solide détecté en DRX est la fluorine (Figure 4.2 III), et à la fin de l'expérience on se trouve en présence de portlandite (en excès) et de fluorine (Figure 4.2 IV). La calcite est sans doute également présente dans le produit solide final, mais elle est très peu visible sur le diffractogramme (Figure 4.2 IV), sans doute masquée par la fluorine, beaucoup plus abondante qu'en début d'expérience.

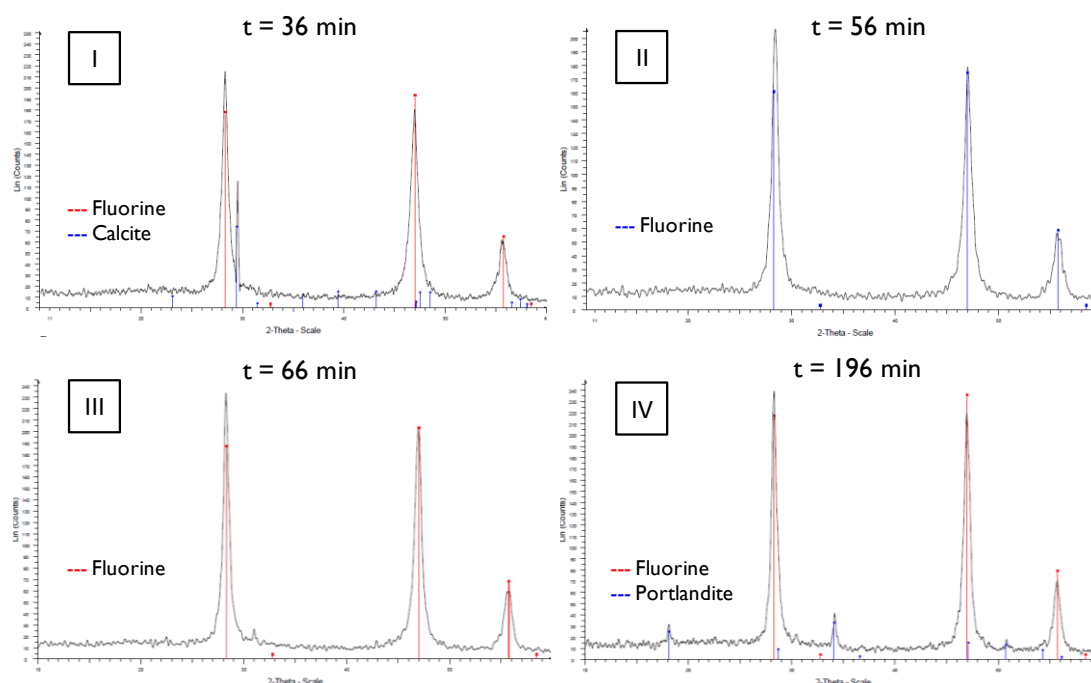


Figure 4.2 : Diffractogrammes effectués sur des échantillons solides prélevés au cours de l'expérience C1.

En milieu plus dilué (expérience C3) on note au contraire un retard à la consommation du fluor en début d'expérience (Figure 4.3) : il faut attendre 30 min d'alimentation pour observer une consommation significative de F. Par ailleurs, la configuration expérimentale A (ajout progressif d'une suspension de portlandite) a posé quelques problèmes pratiques. Dans certaines expériences, qui ne seront pas toutes discutées dans ce travail, la quantité de solide effectivement ajouté au cours du temps n'a pu être déterminée avec précision et le bilan matière de la réaction reste incertain. Dans le cas de l'expérience C3, par exemple, la courbe de rabattement du F (Figure 4.3) montre bien que la quantité de calcium apporté sous forme solide ne correspond pas du tout à celle qui avait été prévue (Tableau 4.1). Ainsi, l'expérience se termine avec une concentration importante en F alors qu'elle devait se terminer dans des conditions d'excès en portlandite. La difficulté, récurrente, réside dans le maintien effectif de la portlandite en suspension dans le récipient d'alimentation, de manière à assurer un débit de solide stable et conforme à ce qui est programmé.

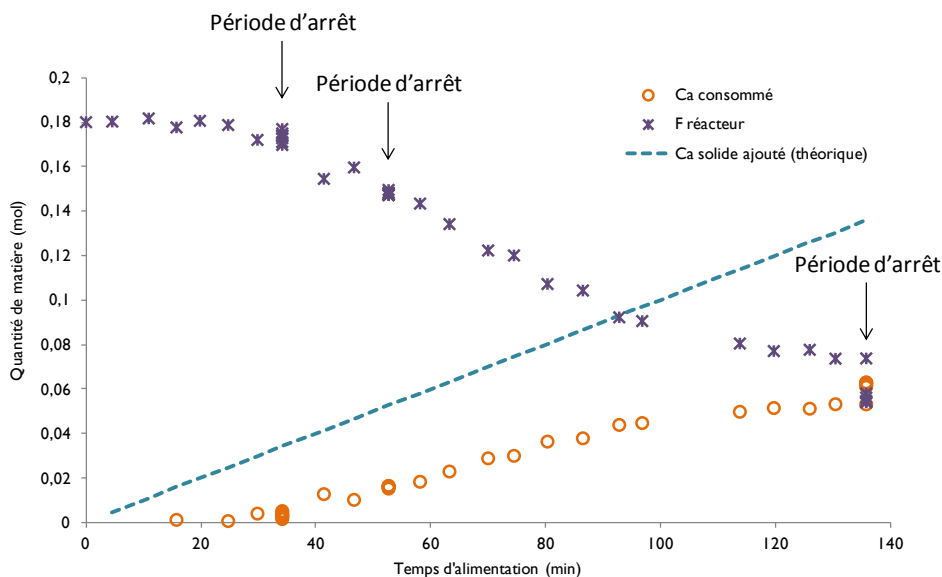


Figure 4.3 : Expérience C3 - Courbes de consommation du fluor et de la portlandite comparées à celle de l'ajout (théorique) de la portlandite Note : les périodes de pause après 35 min et 55 min d'alimentation conduisent sur ce graphe à des accumulations de mesures à ces abscisses.

On retiendra de ces essais que la réaction est très rapide (par rapport à la fréquence des prélèvements que l'on peut effectuer dans un tel dispositif), sauf dans le cas où les réactifs sont très dilués. Par ailleurs, l'apport de portlandite en suspension est assez difficile à maîtriser, surtout dans un récipient qui n'est pas transparent.

Malgré ces difficultés, nous disposons à travers la chimie de la solution d'un moyen indirect de suivre la quantité de solide consommé pendant l'expérience. En effet, une phase solide alumineuse, non consommée par la réaction, est présente parmi les impuretés de la portlandite utilisée. L'analyse chimique des constituants annexes dans la solution fournit une indication assez inattendue mais très intéressante : l'accumulation d'Al dans le réacteur y est proportionnelle à la quantité de portlandite transformée en fluorine, comme représenté sur la Figure 4.4. Le rapport de proportionnalité ( $Al/Ca = 0.0023$ ) correspond à celui que l'on obtient en faisant l'analyse chimique de la poudre de portlandite par une méthode indépendante (fluorescence X). Nous pouvons en conclure que les impuretés alumineuses (de nature minéralogique inconnue) contenues dans la poudre de portlandite sont intégralement dissoutes lorsque la portlandite se transforme en fluorine. Dans le cas de l'expérience C3, ce critère indirect montre que la quantité totale de portlandite injectée dans le mélange était très inférieure (environ la moitié) à ce qui était prévu, et que le système final ne pouvait pas être excédentaire en portlandite.

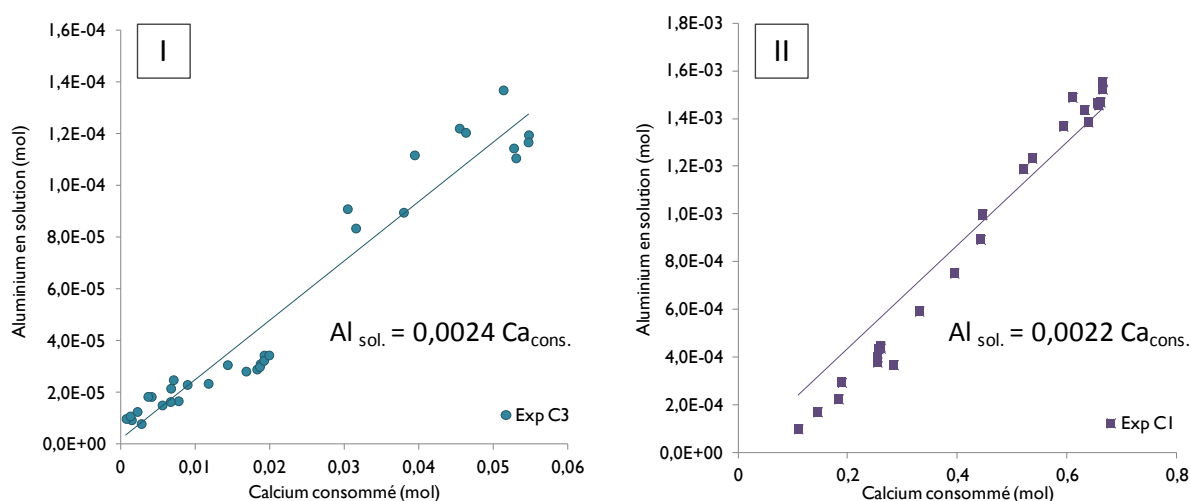


Figure 4.4 : Variation de la concentration en aluminium en solution en fonction de la quantité de calcium consommé mesurées respectivement pour les expériences C3 (I) et C1 (II).

Une autre expérience a été effectuée sous cette configuration, mais nous avons rencontré des problèmes dans l'alimentation de la suspension de portlandite. Les résultats ne seront pas présentés ici car ils n'apportent aucun élément nouveau par rapport à C1 ou C3. Nous avons seulement pu vérifier visuellement qu'il subsistait en fin d'expérience un dépôt de solide important dans le fond du réacteur d'alimentation. Ce constat nous a permis de vérifier la difficulté de maintenir la portlandite en suspension et de maîtriser son apport vers le réacteur principal.

#### **4.1.1.2 Configuration B**

La configuration B est l'opposé de la précédente, le réacteur contient initialement la suspension de portlandite et des ajouts de la solution fluorée y sont effectués de manière progressive. Le système est donc riche en solides dès le début de l'expérience, et le rapport  $\text{Ca}/\text{F}$  décroît en permanence. L'avancement de la précipitation de la fluorine et la consommation de portlandite sont mesurés par l'écart entre le débit théorique d'alimentation en F et la quantité de F effectivement présente dans le réacteur. Dans cette configuration, l'expérience C5 est conduite en milieu concentré et C4 en milieu (relativement) dilué.

La Figure 4.5 montre qu'en milieu concentré le fluorure apporté est consommé immédiatement au début de l'expérience (jusqu'à 70 min) ; puis le fluor s'accumule dans la solution au rythme auquel il est apporté. La pause dans l'alimentation effectuée après 110 min d'alimentation ne s'accompagne d'aucune variation de la concentration en fluor, preuve que la réaction est terminée. La difficulté est que d'après le calcul de bilan, la portlandite initiale est très loin d'avoir été consommée à ce stade, et il en va de même pour le deuxième arrêt d'alimentation en fin d'expérience. Une analyse DRX du solide en suspension effectuée à la fin de cette expérience nous montre l'absence de portlandite, comme nous pouvons vérifier dans la Figure 4.6. Aussi les images MEB des prélèvements de solides obtenus en fin d'expérience ne montrent que de la fluorine. Il reste à soupçonner qu'une partie de la portlandite a dû se coller au fond du réacteur au moment de la mise en route du système et que cette fraction réagit très lentement avec la solution.

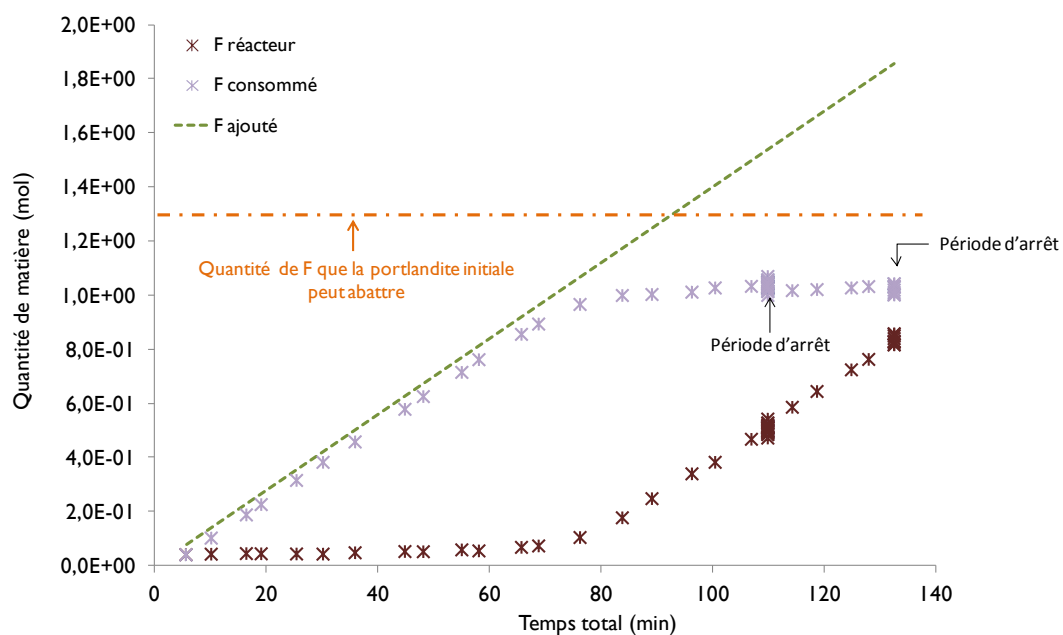


Figure 4.5 : Bilan de la réaction dans l'expérience C5 – Sont représentées en fonction du temps d'alimentation : la quantité de F (théorique) ajoutée dans le réacteur, la quantité de fluorure en solution (mesurée) et, par différence, la quantité de Ca consommée sous forme de portlandite. NB : les périodes de pause après 110 min et 135 min d'alimentation conduisent sur ce graphe à des accumulations de mesures.

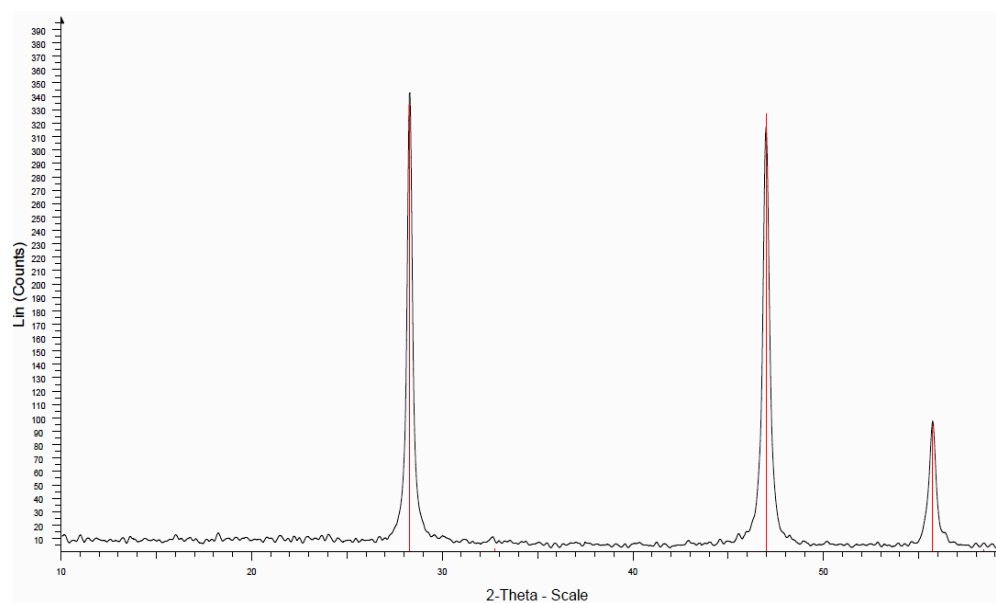


Figure 4.6 : Diffractogrammes effectués sur l'échantillon solide prélevé à la fin de l'expérience C5.

Dans l'expérience conduite en milieu plus dilué (expérience C4), il semble y avoir des retards importants à la réaction comme l'illustrent les Figure 4.7 et Figure 4.8. Ces retards sont de deux ordres :

1) un retard probable à la nucléation de la fluorine, visible au tout début de l'expérience, pendant lequel on n'observe aucune consommation significative du F. Ce type de retard est habituel en cristallisation/précipitation : on parle dans ce cas de « temps d'induction » ;

2) une formation différée de la fluorine (consommation de F) lors de la première période de pause dans l'alimentation après 50 min, illustrée par la Figure 4.8.

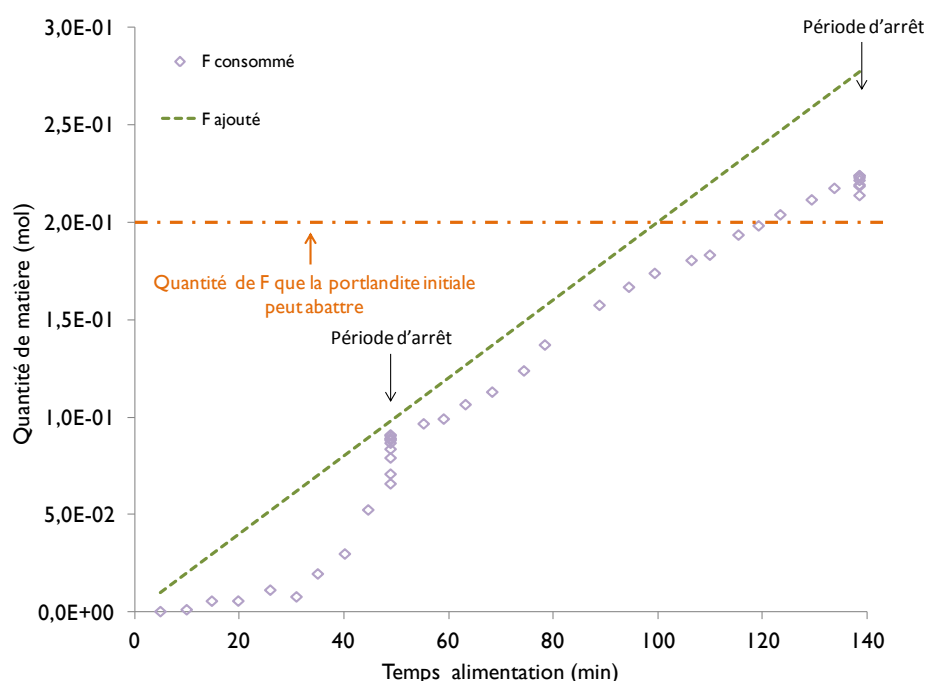


Figure 4.7 : Expérience C4 - Comparaison entre la quantité de fluorure introduite dans le réacteur (déterminée à partir du débit de la pompe) et la quantité de fluorure consommée (déterminée en prenant compte du fluorure qui a été alimenté plus celui qui est dosé en Cl - fluorure dans le réacteur) en fonction du temps d'alimentation.

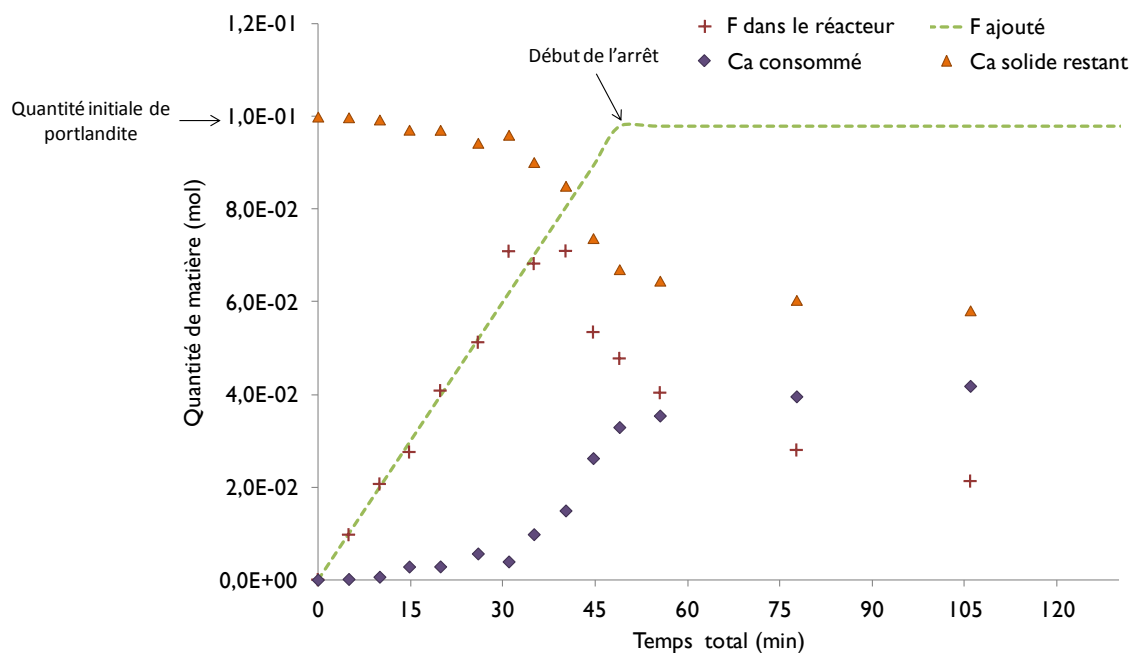


Figure 4.8 : Evolution de la quantité de fluorure dans le réacteur avant et pendant l'arrêt d'alimentation et comparaison avec l'alimentation en fluorure.

Dans l'expérience C4, le fluorure commence à être consommé seulement après 35 min (Figure 4.8), ce qui témoigne d'une difficulté substantielle (et inattendue) de nucléation. La cristallisation de la fluorine démarre peu de temps avant une pause dans l'alimentation. Une analyse DRX effectuée sur l'échantillon prélevé juste avant la pause (après 49 minutes d'expérience) montre, comme prévu d'après la consommation en F, la coexistence de portlandite et de fluorine en faible quantité (Figure 4.8).

Pendant cette pause, le rabattement du F est perceptible sur une durée supérieure à 2 heures, dans un système qui contient à la fois portlandite (en excès) et fluorine. Il s'agit donc d'une réaction ralentie, mais le mécanisme responsable du ralentissement est à ce stade inconnu.

De même que dans l'expérience C3, nous observons ici un temps d'induction important de la précipitation de la fluorine, qui peut assez logiquement être attribué à une difficulté de nucléation et/ou une croissance relativement lente de la fluorine. Lors de la reprise de l'alimentation, le F continue à s'accumuler en solution pendant 20 min au rythme auquel il est apporté, ce qui indique encore une cristallisation lente, puis la consommation de F reprend de manière

temporaire, ce qui montre que la portlandite n'est pas encore complètement épuisée après 80 min. L'inhibition de la cristallisation est un processus couramment rencontré dans un contexte industriel, elle peut généralement être attribuée à la présence d'impuretés capables de bloquer la croissance ([42][43][44]). Le calcul de la quantité de portlandite résiduelle est ici très incertain, et il est très difficile de localiser le moment où la portlandite est épuisée dans C4.

On retiendra que la formation de la fluorine en milieu concentré est rapide. Les difficultés de nucléation et de croissance n'apparaissent que dans un milieu dilué. Ces retards n'ont jamais été observés dans les expériences conduites avec des concentrations élevées en réactifs ; ils sont très nets dans l'expérience C4 et C3, conduite en milieu relativement pauvre en solide, et avec une concentration assez faible en F.

Il est bien visible que la quantité de fluorure consommé dans l'expérience C4 dépasse la quantité consommée de fluorure prévue. A ce stade des expériences nous ne possédons pas d'échantillon de contrôle pour le Cl. Cette observation peut s'expliquer soit par une erreur dans les analyses de fluorure ou par une erreur dans le pesage de portlandite. La quantité de portlandite mise dans le réacteur ne peut pas être confirmée a posteriori, nous sommes donc toujours obligés de nous fier au pesage effectué. Nous avons considéré que l'erreur dans cette expérience était issue d'une erreur dans le pesage de portlandite. Ainsi, la quantité de portlandite mise dans le réacteur n'aurait pas été 0,1 mol mais 0,11 mol.

L'analyse des constituants annexes dans C4 et C5 fournit une autre image de la manière dont les particules de portlandite réagissent (Figure 4.10), mais cette image est bien différente de celle qui prévalait dans les expériences C1 et C3. La solution initiale contient un peu d'Aluminium dissous car elle est restée en contact depuis quelques heures avec la poudre de portlandite lorsque l'expérience débute.



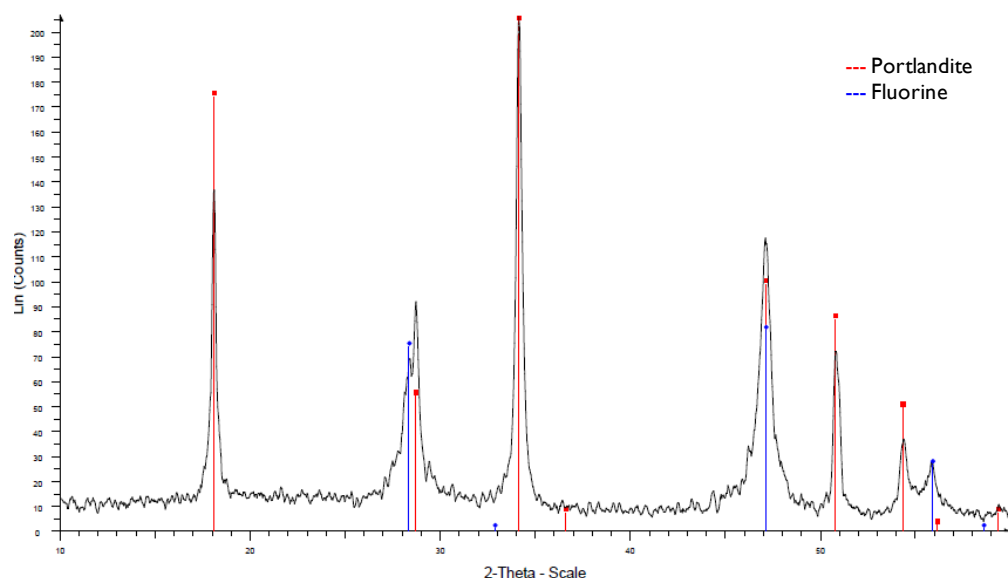


Figure 4.9 : Diffractogramme effectué sur l'échantillon pris avant l'arrêt de l'alimentation (C4,  $t = 49$  minutes).

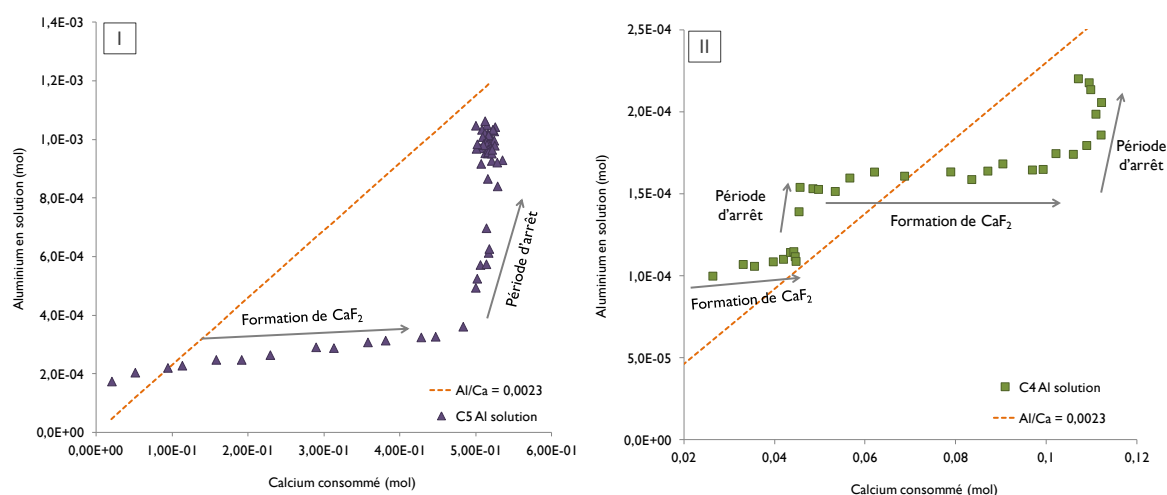


Figure 4.10 : Variations de l'aluminium en solution en fonction de la quantité de calcium consommé obtenues respectivement pour l'expérience C5 (I) et C4 (II).

Dans ce cas, la transformation de la portlandite en fluorine ne produit qu'un faible enrichissement en Al de la solution, bien inférieur à celui qui résulterait d'une dissolution stœchiométrique des impuretés contenues dans la poudre de portlandite (Figure 4.10). Au contraire, l'enrichissement en Al de la solution n'est plus synchronisé avec la formation de la fluorine et il se poursuit longtemps après que la fluorine ait cessé de se former, pendant les périodes

d'arrêt de l'alimentation. C'est bien ce que l'on peut attendre si la phase porteuse de l'Al se dissout lentement dans la solution, à un rythme pratiquement indépendant de celui auquel la portlandite est détruite pour former la fluorine.

#### 4.1.2. Ecart à l'équilibre dans les mélanges progressifs

L'étude thermodynamique préalable et le modèle de spéciation présenté précédemment permettent de calculer les indices de saturation de la portlandite et de la fluorine à partir des teneurs en F et Ca, et du titre en KOH de la solution pour chaque prélèvement de solution. Plutôt que de fournir ces valeurs point par point au cours des mélanges progressifs, nous avons préféré ici représenter de manière graphique les écarts à l'équilibre sur les mêmes diagrammes  $\log F$  vs  $\log Ca$  qui permettent de représenter les concentrations à l'équilibre portlandite-solution et fluorine-solution pour une température et un titre en KOH fixés (Figure 4.11).

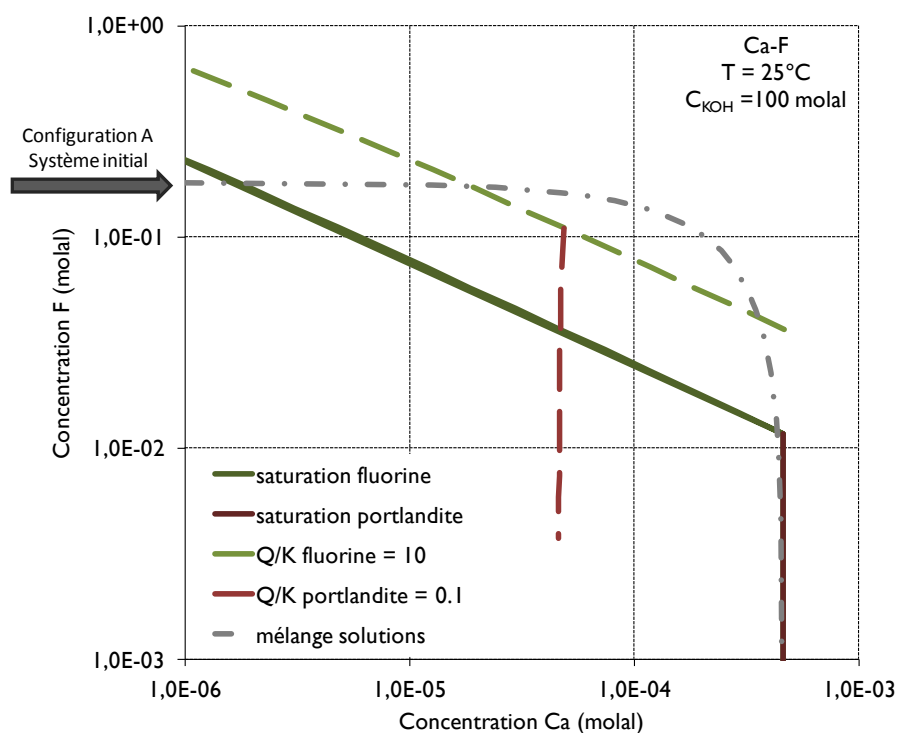


Figure 4.11 : Diagramme  $\log F$  vs  $\log Ca$ . Représentation graphique des écarts à l'équilibre.

Ce mode de représentation permet de comparer l'évolution des compositions prélevées en cours d'expérience avec des niveaux prédéfinis de sursaturation/sous-saturation en fluorine ou en portlandite (courbes en traits et tirets). Il permet également de visualiser le mélange des solutions initiales définies par leur concentration en F et en Ca (hyperbole en pointillés), qui représenterait le trajet suivi par la solution si les solides ne réagissaient pas dans l'expérience. Dans la configuration A, la solution initiale est riche en F, très sous-saturée en portlandite, et elle entre immédiatement dans le domaine sursaturé en fluorine du seul fait du mélange des solutions. Dans la configuration B, la solution initiale possède la teneur en Ca caractéristique de l'équilibre avec la portlandite ( $4,5 \times 10^{-3}$  molal), et l'ajout d'un peu de F la fait entrer très vite dans un domaine fortement sursaturé en fluorine et faiblement sous-saturé en portlandite.

#### **4.1.2.1 Configuration A**

Pour l'expérience C1 (Figure 4.12) la réaction des solides est immédiate, et la composition du fluide ne suit pas l'hyperbole de mélange, mais une trajectoire le long de laquelle la sursaturation en fluorine est à peu près constante ( $Q/K \sim 10$  à  $20$ ) ; en fin d'expérience, le système rejoint l'équilibre avec les deux solides, résultat cohérent avec l'analyse DRX de la suspension finale, Figure 4.2 (IV).

Pour l'expérience C3 (Figure 4.13), la solution évolue pendant les 20 premières minutes le long de l'hyperbole de mélange, ce qui suggère que le solide ne réagit pas.

Au cours du premier arrêt de l'alimentation (35 min), la concentration en Ca de la solution redescend nettement. Elle devrait logiquement rejoindre la courbe d'équilibre avec la fluorine vue la durée importante de la pause ( $>1000$  min) ; toutefois, les très basses teneurs en Ca étant presque toujours dosées avec beaucoup de difficultés, ce n'est pas visible sur la figure. On retiendra qu'au début de la première période d'arrêt, le calcium en solution est consommé pour produire un peu de fluorine ; ceci a évidemment très peu d'impact sur la consommation de F, vues les faibles concentrations en Ca. La reprise de l'alimentation et la deuxième interruption modifient assez peu les concentrations.

Puis le rabattement du F devient substantiel et la composition de la solution évolue vers des concentrations plus élevées en Ca en maintenant une sursaturation importante en fluorine ( $Q/K \sim 10$ ). A la fin de la période d'alimentation (100 min), l'enrichissement en Ca produit par le mélange et surtout par la dissolution de la portlandite ajoutée est tel que la solution est proche de la saturation en portlandite. Cette situation est évidemment instable car le système est encore sursaturé en fluorine, et après la période d'arrêt qui suit (trois jours), la solution est remise en équilibre avec la fluorine et redevient nettement sous-saturée en portlandite ( $Q/K \sim 0,2$ ). Nous en concluons que la portlandite en suspension a été complètement consommée. Cette analyse confirme le fait, déduit du bilan matière de C3, que la quantité de portlandite apportée n'était pas suffisante pour consommer le fluorure et dépasser la stoechiométrie. Après avoir laissé le système au repos pendant trois jours, du fluor a été ajoutée afin de déplacer à nouveau la composition du système : l'objectif initial était de consommer la portlandite en excès. Toutefois, comme du fait de l'alimentation insuffisante le système avait déjà épuisé la portlandite, l'ajout de fluorure a seulement permis de parcourir la courbe d'équilibre avec la fluorine dans un domaine de plus en plus sous-saturé en portlandite ( $Q/K \sim 0,1$ , Figure 4.13).

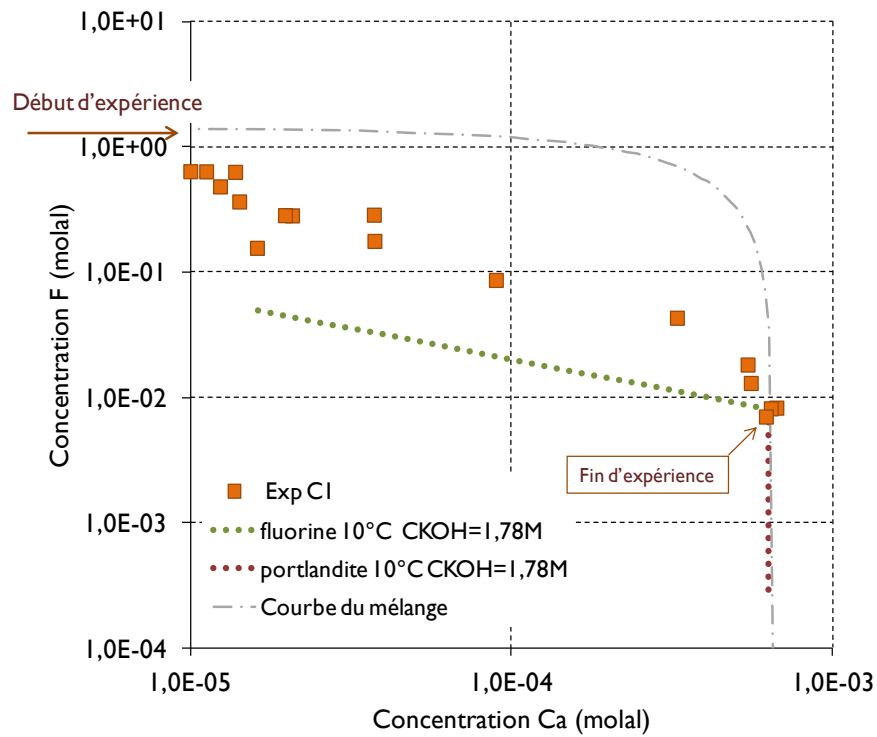


Figure 4.12 : Evolution des écarts à l'équilibre au cours de l'expérience C1.

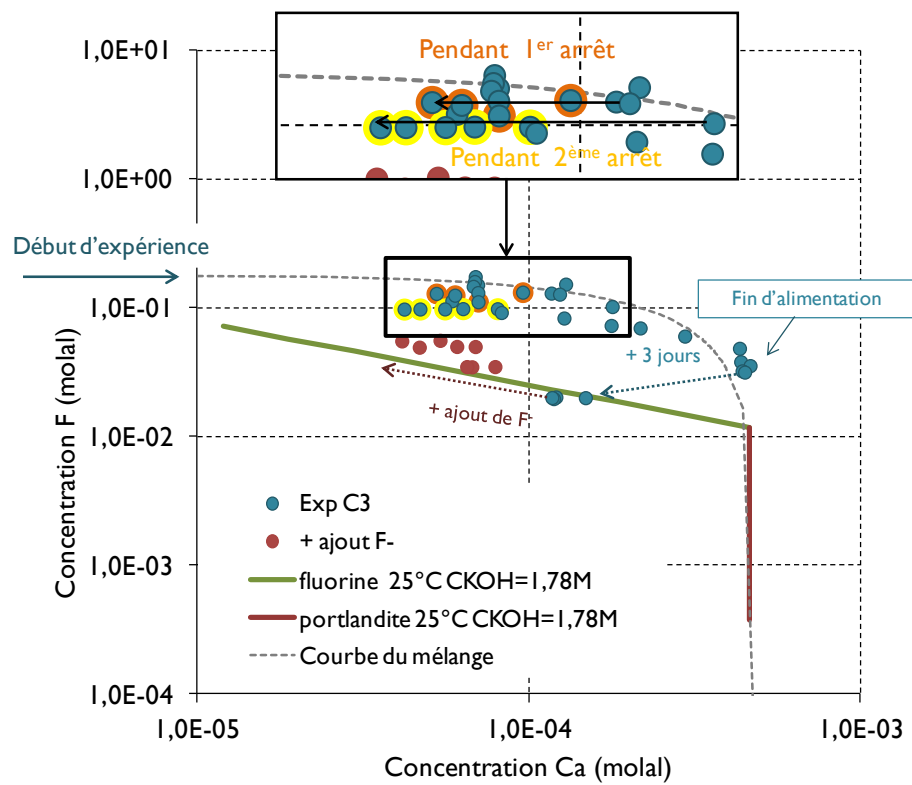


Figure 4.13 : Evolution des écarts à l'équilibre au cours de l'expérience C3.

#### 4.1.2.2 Configuration B

L'expérience C5 a été conduite en milieu concentré mais contrairement à l'expérience C1 le réacteur a démarré avec la suspension de portlandite, de ce fait la solution initiale est en équilibre avec la portlandite, Figure 4.14. L'ajout de fluorure au système augmente brutalement la teneur en F sans beaucoup affecter la teneur en Ca, et le système devient sursaturé en fluorine en une minute. La réaction a déjà démarré lors du premier prélèvement (5 min) et aucun retard à la formation de la fluorine n'a été détecté.

Au cours de la première demi-heure de mélange, la composition de la solution évolue assez peu : la sursaturation en fluorine reste assez modérée ( $Q/K \sim 5$ ) et la sous-saturation en portlandite reste modeste ( $Q/K = 0,7$ ). Dans ce régime quasi-stationnaire, la concentration en Ca de la solution initiale ne joue pratiquement aucun rôle puisqu'elle n'est pas renouvelée. La chimie de la solution est contrôlée uniquement par la compétition entre précipitation de la fluorine (qui empêche la teneur en F de monter), et la dissolution de la portlandite, qui recharge la solution en Ca. Si l'on interprète ce régime comme le résultat d'une compétition cinétique entre les deux réactions, il est qualitativement assez logique que l'écart à l'équilibre soit plus important pour la fluorine que pour la portlandite : si les constantes cinétiques de dissolution/précipitation des deux minéraux sont du même ordre de grandeur, on s'attend effectivement à ce que la solution reste plus près de l'équilibre avec le solide majoritaire, qui est encore la portlandite dans ce mélange.

Avec l'avancement de la consommation de la portlandite et l'augmentation de la quantité de fluorine présente dans le système, le régime évolue ensuite vers une sous-saturation très prononcée en portlandite et une sursaturation nettement moindre en fluorine. Vers la fin de l'alimentation, il devient difficile de mesurer assez précisément les concentrations en Ca ( $< 10^{-5}$  molal) et donc de quantifier les écarts à l'équilibre pour la fluorine. Nous avons tout lieu de penser qu'au terme de la période d'arrêt finale, la suspension doit être en équilibre chimique avec la fluorine, qui s'est formée en abondance. Le point important est que cette solution finale est fortement sous-saturée en portlandite ( $Q/K < 0,1$ , peut-être  $< 0,01$ ) alors que, d'après le bilan matière, une proportion importante de la portlandite initiale (30%) n'a pas été consommée. Il en résulte que cette portlandite « manquante » ne peut pas se trouver dans la suspension

(on la verrait sur les spectres DRX) et qu'elle n'est pas en mesure de réagir. Le plus probable est, encore une fois, qu'elle se trouve au fond du réacteur, et que sa surface soit recouverte d'une couche de fluorine néoformée qui bloque les transferts avec la solution.

L'expérience C4 a été conduite en milieu dilué comme l'expérience C3, mais elle démarre avec le réacteur rempli de suspension de portlandite. La solution initiale est en équilibre avec la portlandite, puis elle est rapidement sursaturée en fluorine par addition de F (Figure 4.15).

Dans les vingt premières minutes de l'expérience, la solution suit la courbe de mélange (la concentration en F monte sans changement appréciable de Ca) : la formation de la fluorine ne démarre pas. Ce retard à la nucléation entraîne la sursaturation en fluorine vers une valeur plus élevée que dans l'expérience C5, puis les concentrations en F commencent à chuter.

La chute des concentrations en F se poursuit assez longtemps pendant la première période d'arrêt, et la composition chimique de la solution revient (aux incertitudes analytiques près) aux valeurs caractéristiques de l'équilibre portlandite-fluorine ; à ce stade, la suspension contient à la fois la portlandite (qui est encore en excès) et la fluorine.

Avec la reprise de l'alimentation, la solution devient faiblement sursaturée en fluorine, et de plus en plus sous-saturée en portlandite. Le régime quasi-stationnaire qui s'était instauré dans l'expérience C5 est beaucoup moins visible dans C4, et les compositions dérivent assez rapidement vers un état final fortement sous-saturé en portlandite, comme dans le cas de C5. Néanmoins, dans l'expérience C5 la Figure 4.15 semble indiquer que la sursaturation en fluorine subsiste jusqu'à la fin, alors que le système a largement le temps de s'équilibrer avec la fluorine ce comportement était inattendu.

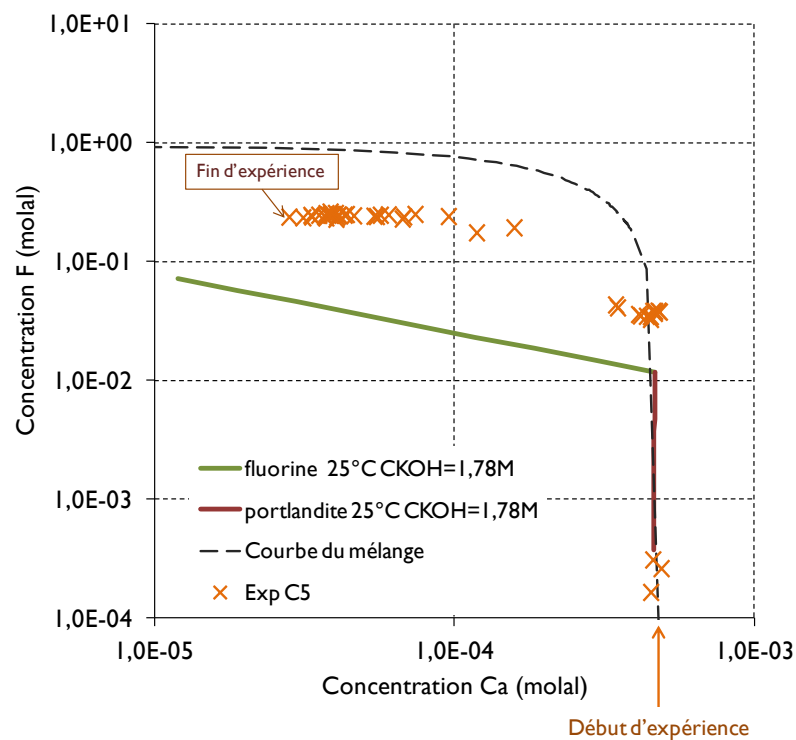


Figure 4.14 : Evolution des écarts à l'équilibre au cours de l'expérience C5.

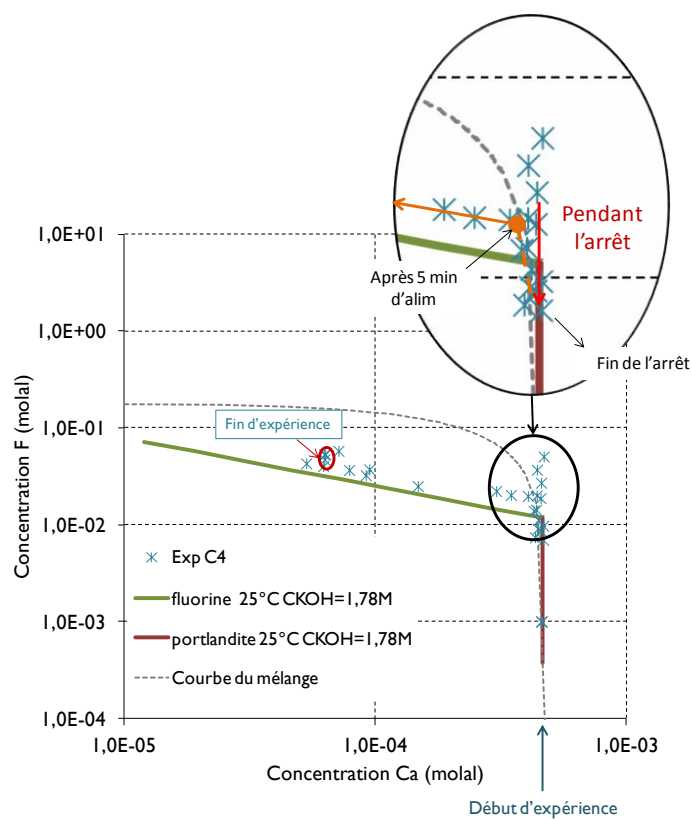


Figure 4.15 : Evolution des écarts à l'équilibre au cours de l'expérience C4.



### 4.1.3. Morphologie des solides

La morphologie du solide final obtenu est importante pour comprendre la réaction en jeu. Dans le cas présent, l'enjeu principal est d'établir la distinction entre une croissance de la fluorine à partir des solutés, qui aurait la capacité de faire grossir les grains dans le procédé, et une réaction de remplacement (pseudomorphose) dont le résultat net serait la production d'une fluorine de granulométrie très fine, similaire à celle de la portlandite utilisée.

La fluorine du commerce est obtenue par précipitation à partir de sels solubles, et dans sa morphologie, on reconnaît tout de suite des cubes bien définis, parfois organisés en cristaux dendriformes (Figure 4.16), qui suggèrent une cristallisation rapide à partir de la solution.

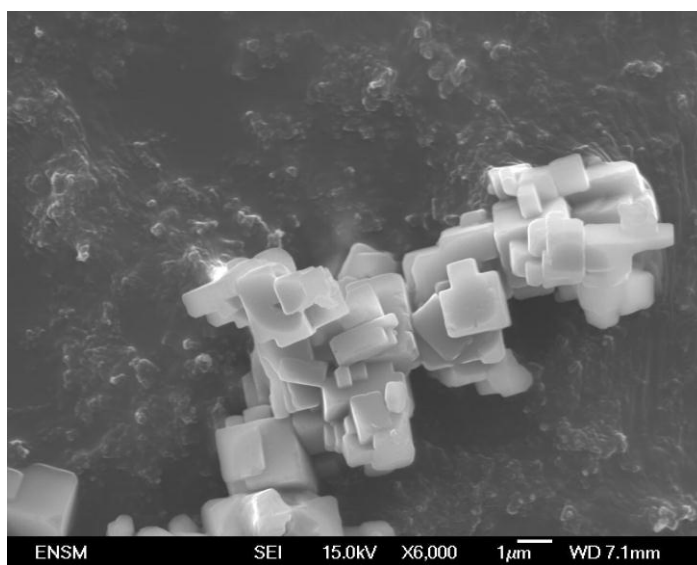


Figure 4.16 : Fluorine commerciale Prolabo (99,70% de pureté).

L'observation directe au MEB des solides de l'expérience C1 suggère que, au moins au début de l'expérience, la fluorine est bel et bien issue de la précipitation du calcium en solution (Figure 4.17). Les cristaux visibles à ce stade sont très comparables à la fluorine commerciale (Figure 4.16). Ils forment des cubes bien définis de taille entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ , avec parfois des faces creuses (Figure 4.17 I) ou des aspects dendriformes (Figure 4.17 II) qui suggèrent une cristallisation rapide limitée par le transfert de matière ou de chaleur. L'obtention de cette fluorine précipitée est assez surprenante, car l'étude

thermodynamique montre que le calcium présent en solution est en très faible quantité, limitée par la solubilité de la portlandite. Malgré une faible quantité de calcium en solution, il est possible de précipiter la fluorine à partir de la solution.

A la fin de l'expérience C1, et dans toutes les autres, le solide visible au microscope à balayage présente une forme et une taille de grain similaires à celles des particules de portlandite avant réaction (Figure 4.18). Dans ces grains, il est facile de reconnaître la morphologie des tablettes hexagonales de portlandite, ainsi que les agrégats de quelques dizaines de microns des cristaux individuels. Lorsque la résolution des images est suffisante, les tablettes hexagonales montrent une surface rugueuse composée des cubes nanométriques (< 200 nm) enchevêtrés. Le résultat final est ainsi, de manière assez générale, un solide rugueux qui hérite en grande partie les formes et les dimensions de la portlandite initiale (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Figure 4.19). Les analyses granulométriques montrent que le diamètre caractéristique  $d_{50}$  des particules transformées est légèrement supérieur à celui obtenu pour la portlandite. Nous vérifions au MEB que l'ensemble des particules ont maintenu la même taille que la portlandite de départ, ce qui suggère que la transformation se produit majoritairement par remplacement (pseudomorphose), et que le calcium libéré par la dissolution de la portlandite est pour l'essentiel réutilisé sur place pour précipiter de la fluorine. En plus, nous vérifions qu'au cours de l'expérience le phénomène de croissance n'est pas effectif, car les solides ont maintenu leurs tailles comme nous pouvons vérifier par la Figure 4.19.

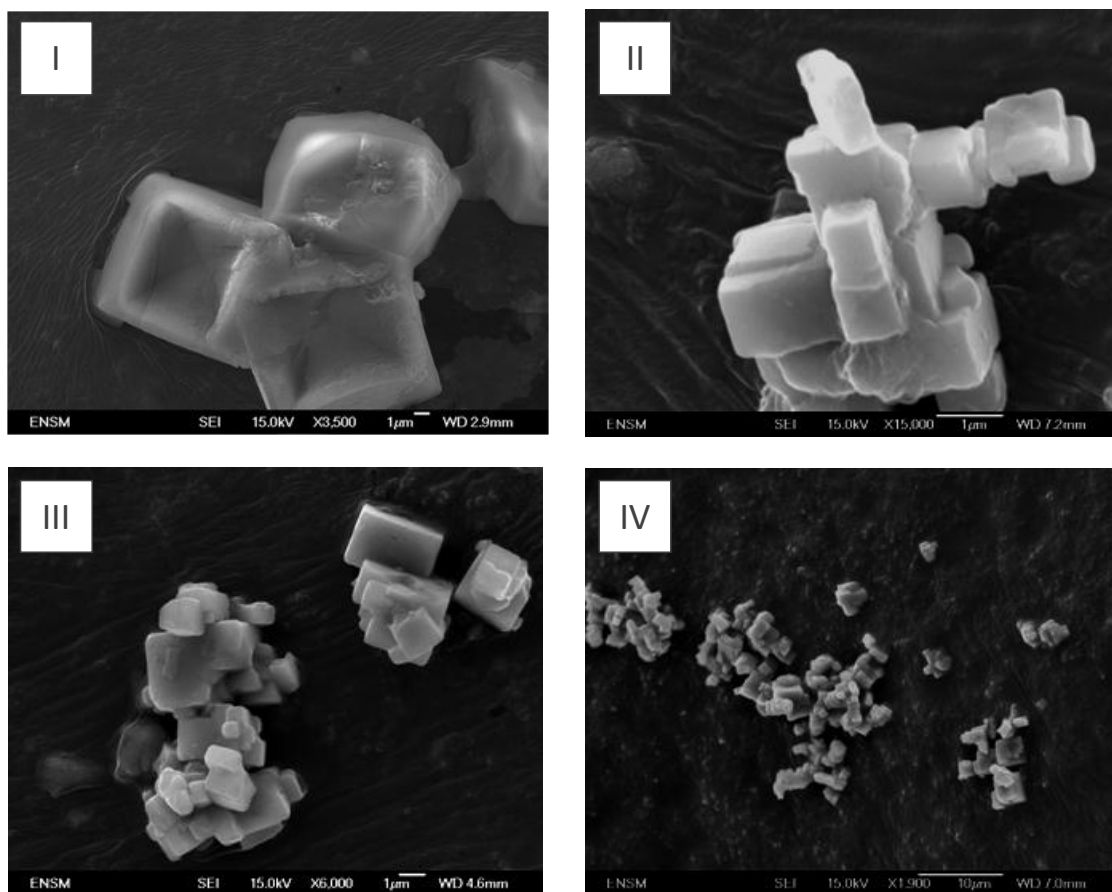


Figure 4.17 : Solides obtenus au cours de l'expérience C1.

L'observation de beaux cristaux cubiques précipités à partir de la solution au début de l'expérience C1 fait ici figure d'exception et semble résulter d'un concours de circonstances assez favorable, dont nous proposons l'interprétation suivante.

1) dans la configuration A, la solution initiale est dépourvue de solide, il y est aisé de bien observer les premiers cristaux formés ; inversement, les prélèvements de solide effectués dans la configuration B sont toujours dominés par les particules initialement présentes, et si des particules nouvelles de fluorine sont formées à partir des solutés, donc en très faible quantité, elles ont en fait très peu de chances d'être détectées;

2) d'autre part, la solution initiale de l'expérience C1 est très violemment sous-saturée en portlandite, et la dissolution des premières particules de portlandite apportées doit être très rapide. Comme le nombre de particules solides est très limité dans le réacteur à ce stade, la nucléation hétérogène de la

fluorine n'est pas favorisée, il est donc concevable qu'une fraction importante de la portlandite ajoutée passe en solution sans que le Ca libéré ne puisse être amené par le brassage de la solution au voisinage d'un nucleus de fluorine disponible ; au total, notre hypothèse est que la situation au tout début de l'expérience C1 favorise plutôt la nucléation homogène de la fluorine que sa nucléation hétérogène, et que dans ces conditions, les premiers nucleus formés vont majoritairement apparaître dans la solution, et offrir ensuite des sites de croissance pour une partie du Ca libéré par la dissolution de la portlandite.

Le corollaire de cette interprétation est bien entendu que la nucléation homogène de la fluorine ne peut pas être active dans un système industriel fortement chargé en particules, et que la croissance ne pourra se traduire – au mieux – que sous la forme d'une fine pellicule de fluorine superposée aux grains (ou aux agrégats) préexistants.

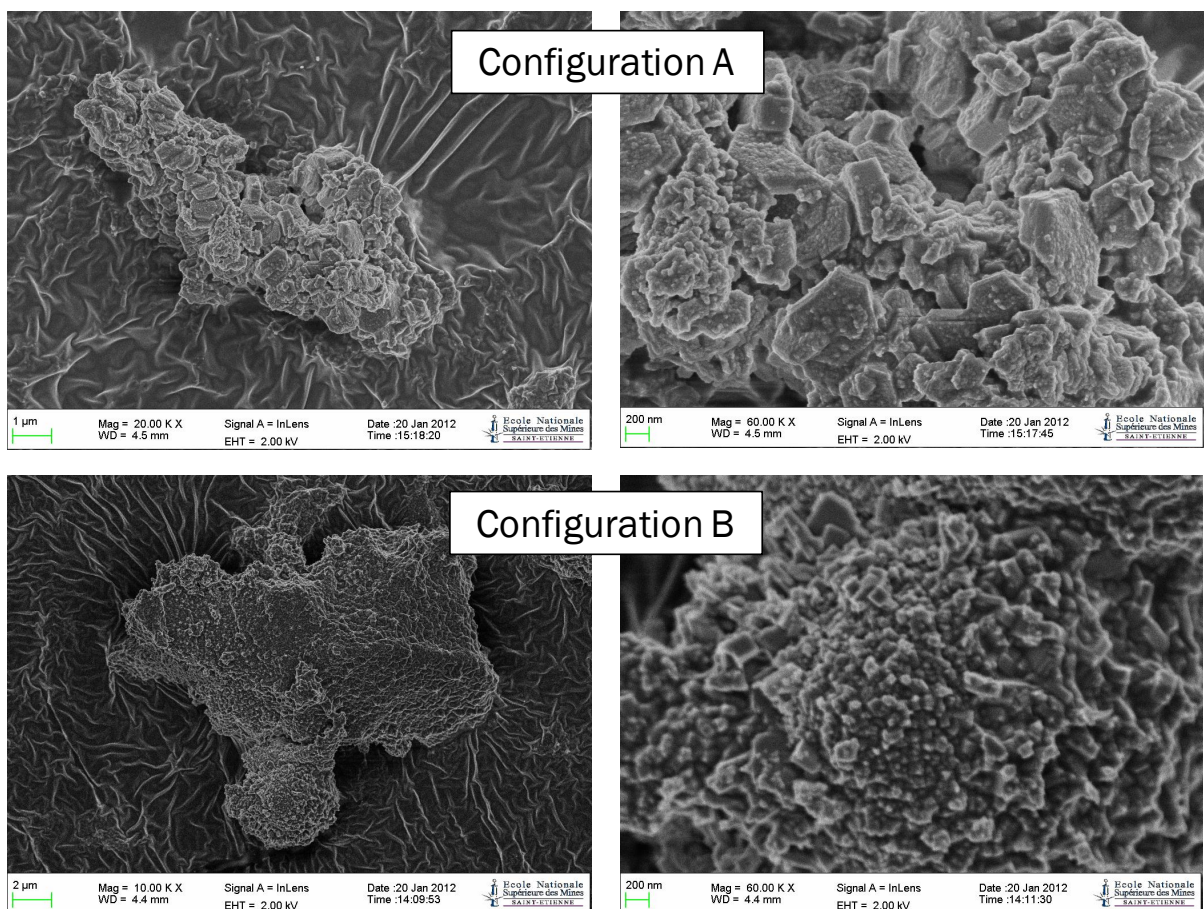


Figure 4.18 : Comparaison de la fluorine obtenue dans les deux configurations expérimentales.

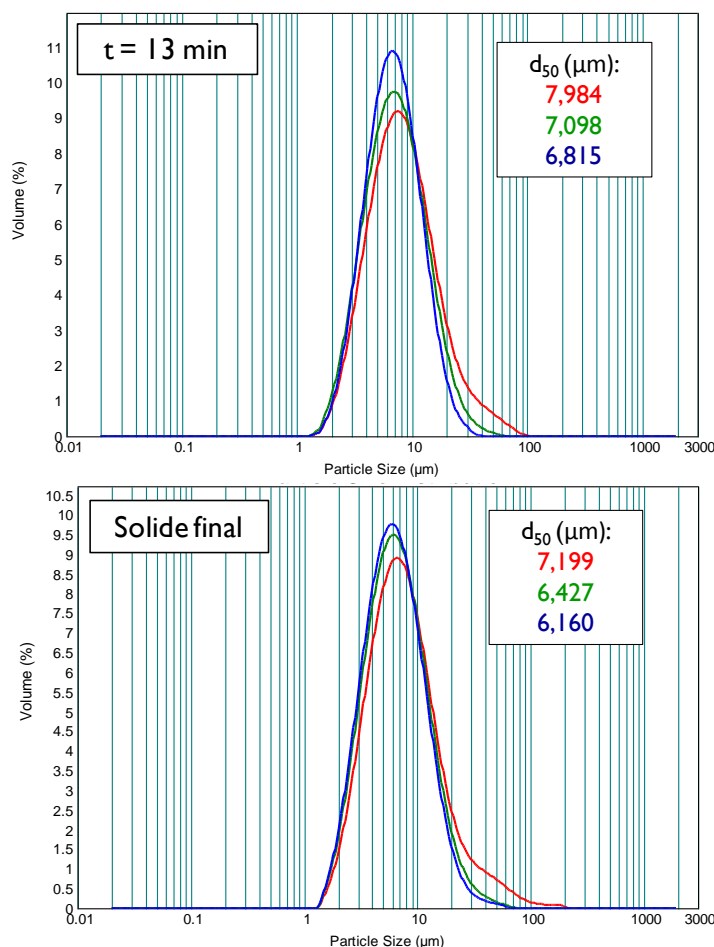


Figure 4.19 : Granulométrie du solide obtenue dans l'expérience C5.

#### 4.1.4. Conclusions sur les résultats obtenus pour les mélanges progressifs

Cette première famille d'expériences est assez riche d'enseignements, même si elle ne porte que sur des conditions opératoires assez peu variées ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{KOH} = 100 \text{ g/kg}$ ).

Dans les systèmes pauvres en réactifs (en solides et/ou F), on peut observer un retard significatif à la nucléation de la fluorine ; ceci n'aura probablement pas d'incidence sur le procédé industriel, dans lequel la quantité de solides en suspension sera toujours importante.

Dans les systèmes contenant (encore) de la portlandite en suspension, la réaction est toujours très rapide, i.e. la consommation des réactifs évolue à la même vitesse que les ajouts.

En revanche, la réaction s'arrête très rapidement lorsque la portlandite en suspension est épuisée, même s'il s'avère dans beaucoup de cas, au vu du bilan matière, qu'il en reste encore dans le réacteur. Outre l'observation directe des particules, un bon critère pour diagnostiquer cette situation est le fait que la composition de la solution évolue alors vers un domaine sous-saturé en portlandite et à l'équilibre avec la fluorine. En d'autres termes, la solution se met en équilibre avec les particules qui se trouvent effectivement en suspension, pas avec celles qui (éventuellement) tapissent le fond du réacteur.

En relation étroite avec la remarque qui précède, il existe une difficulté opérationnelle bien réelle à maintenir la portlandite en suspension dans un réacteur, et à s'assurer qu'elle est en mesure de réagir avec la solution pour consommer le fluorure. Ce point très important sera bien entendu réexaminé à la faveur des autres résultats expérimentaux.

Les observations directes conduites sur les solides montrent que la morphologie et la taille de grain des particules de fluorine sont largement héritées de celles de la portlandite et que pour ce système la réaction se fait pour l'essentiel par remplacement. La production de grains de grande taille par croissance à partir des composés dissous est très improbable dans un milieu où la concentration de Ca en solution est très sévèrement limitée par la faible solubilité de la portlandite.

## **4.2. Expériences avec mélange rapide des réactifs (batch)**

Le mélange rapide est une option expérimentale a priori plus simple et plus facile à maîtriser que le mélange progressif. On enregistre la relaxation d'un déséquilibre initial en système fermé (« free drift »), jusqu'à une situation d'équilibre final qui doit être cohérente avec le modèle thermodynamique. Comme le montage est plus simple, le plan d'expériences peut être plus diversifié, et nous avons ici exploré des systèmes initiaux contenant soit des concentrations différentes en KOH (ce qui change les solubilités de la

portlandite et de la fluorine) soit des rapports Ca/F variés (en phase avec les préoccupations de COMURHEX).

Nous avons également, dans l'une de ces expériences, tenté une approche inspirée de la méthode dite « du décrochement » en catalyse hétérogène, qui consiste à modifier de manière brutale le milieu chimique dans lequel la réaction progresse et à enregistrer la manière dont la cinétique s'en trouve affectée.

*Tableau 4.2 : Résumé des expériences faites avec un mélange rapide de la portlandite en poudre. (\* L'expérience NC9, sur laquelle un décrochement a été tenté, démarre avec un mélange initial excédentaire en portlandite, la réaction en système fermé est enregistrée pendant 45 min, puis la solution restante est brusquement enrichie en fluorure (0,012 mol))*

| Expérience | C <sub>KOH</sub> (g/L) | C <sub>F</sub> (mol/L) | C <sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub> (mol/L) |
|------------|------------------------|------------------------|---|
| NC2        | 100                    | 0,68                   | 0,17                                    |
| NC3        | 100                    | 1,35                   | 0,34                                    |
| NC4        | 100                    | 0,13                   | 0,03                                    |
| NC5        | 100                    | 0,07                   | 0,02                                    |
| NC6        | 10                     | 0,15                   | 0,03                                    |
| NC9*       | 10                     | 0,02                   | 0,03                                    |
| NC10       | 100                    | 0,07                   | 0,05                                    |
| NC11       | 100                    | 0,07                   | 0,04                                    |
| NC12       | 100                    | 0,07                   | 0,02                                    |

#### 4.2.1. Bilans de matière et écarts à l'équilibre

##### 4.2.1.1. Variation de la concentration en réactifs

Ces expériences ont été conduites à la même teneur en KOH (100g/kg) en faisant varier la concentration des réactifs. Toutes les compositions initiales sont déficitaires en portlandite, avec un rapport molaire initial Ca/F voisin de 0,25, et par conséquent la moitié du fluorure initial doit être consommée lorsque la portlandite est complètement remplacée par la fluorine.

Les résultats obtenus montrent, sans surprise, que la vitesse de réaction augmente avec la concentration en réactifs. La Figure 4.20 permet de comparer les profils en temps de consommation du fluorure. Ces profils sont très abrupts pour les expériences contenant beaucoup de réactifs (NC2 et NC3) : le

rabattement du fluor y est immédiat, et au bout de quelques minutes à peine la consommation de F cesse pratiquement d'évoluer. En milieu moins concentré en réactifs (NC4 et NC5) les profils de rabattement du fluor sont moins abrupts et cette fois la cinétique est mesurable avec la fréquence de notre échantillonnage. D'après ces premières données expérimentales, la vitesse de la réaction suit une loi dont la décroissance est d'allure exponentielle.

Néanmoins, il est remarquable que dans la plupart des expériences la concentration en fluorure ciblée n'a pas été atteinte en fin d'expérience, Figure 4.20. Le rendement calculé à partir du rabattement du F (

Tableau 4.3) montre que la réaction n'a été complète que dans la seule l'expérience NC2. Les écarts constatés sont trop importants pour être attribués à des erreurs d'analyse du fluor et/ou de pesée. Nous retrouvons ici une difficulté déjà constatée dans une partie des expériences de mélange progressif, dans laquelle la réaction semble s'arrêter alors que la totalité de la portlandite n'a pas été consommée.



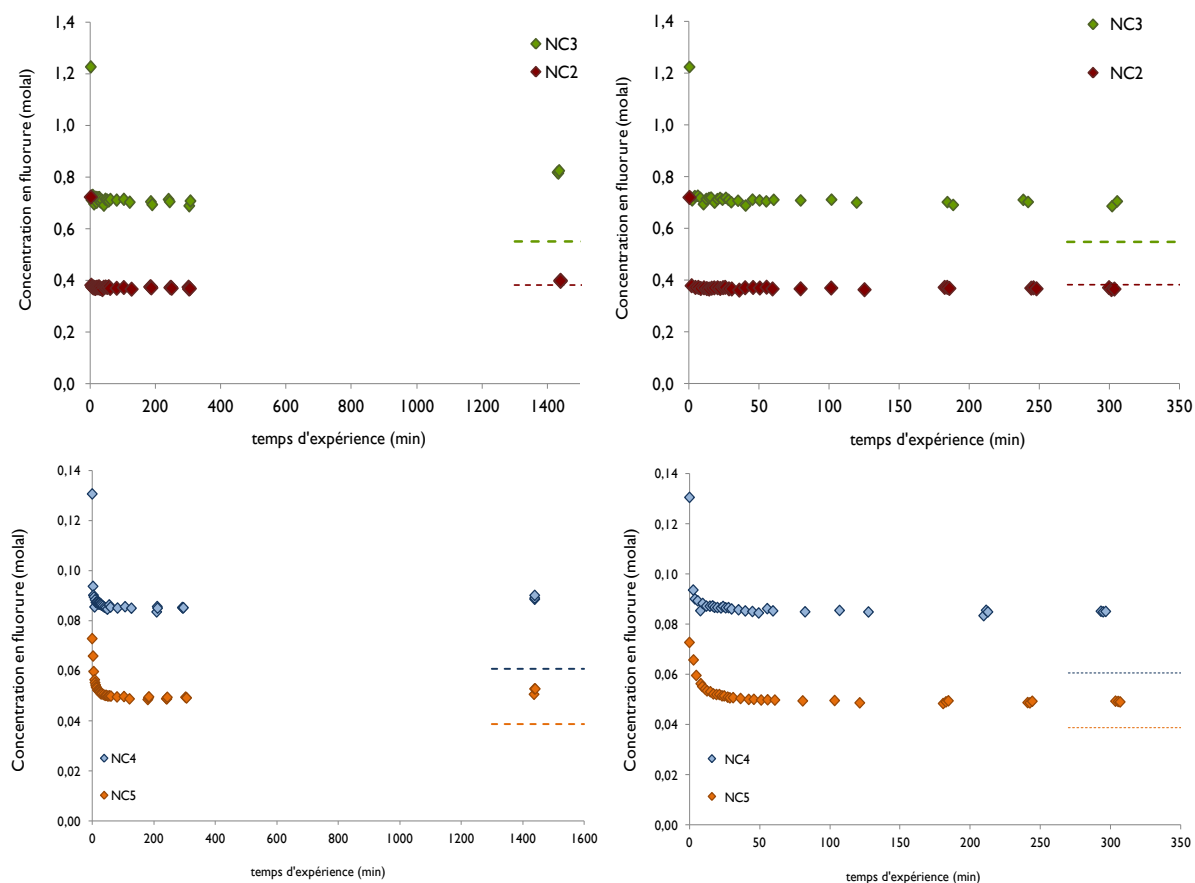


Figure 4.20 : Expériences de mélange rapide à concentration en KOH à 100 g/L pour tester l'impact de la concentration en réactifs. La concentration en F ciblée dans chaque cas est représentée par une droite horizontale en traits tiretés.

Tableau 4.3 : Rendement des expériences effectuées après 5 h.

| Expérience | Rendement après 5 h |
|------------|---------------------|
| NC3        | 77%                 |
| NC2        | 100%                |
| NC4        | 65%                 |
| NC5        | 69%                 |

Les données chimiques sur la composition de la solution dans cette série d'expériences sont présentées sur la Figure 4.21, où elles peuvent être comparées aux courbes d'équilibre fluorine-solution et portlandite-solution

issues du modèle thermodynamique pour la concentration en KOH (100 g/kg, i.e. 1,78M) de cette série.

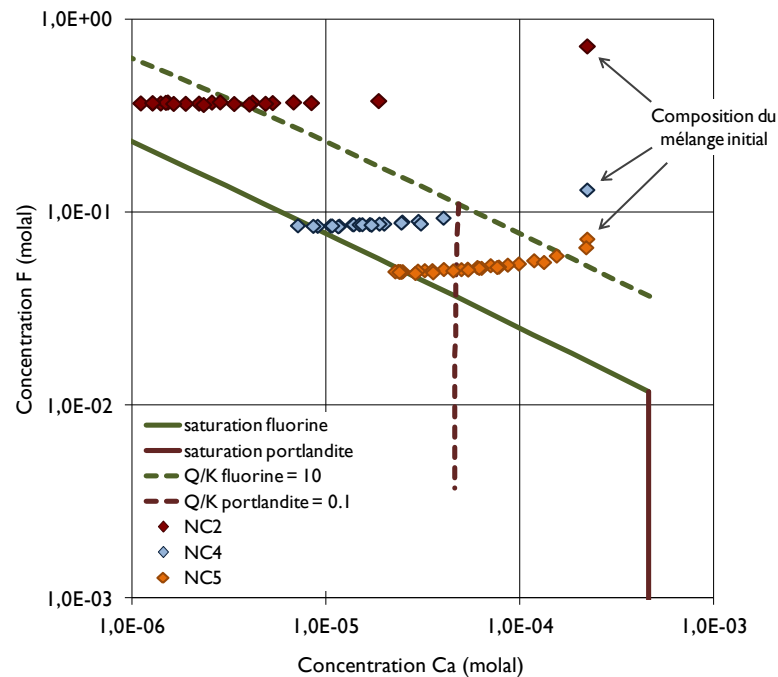


Figure 4.21 : Composition des solutions et écarts à l'équilibre dans les expériences de mélange rapide NC2 à NC5 ; NC1 est omis car les teneurs en F y sont élevées, et de ce fait les teneurs en Ca terminales sont trop basses pour l'analyse.

Dans chaque cas, le mélange initial est fortement sursaturé en fluorine. Le rendement final de la réaction détermine ensuite la teneur en F résiduelle, et les compositions rejoignent la courbe d'équilibre fluorine-solution. Les solutions finales sont fortement sous-saturées en portlandite ( $Q/K < 0,1$ ) ce qui n'est pas en accord avec les rendements calculés.

#### 4.2.1.2. Variation de la concentration en KOH

Le procédé COMURHEX est pressenti pour fonctionner avec une concentration en KOH de l'ordre de 100 g/kg eau. Néanmoins, il doit pouvoir s'accommoder de variations de la concentration en KOH dans l'effluent fluoré sans que ses performances soient détériorées. Une série d'expériences a été conduite en fixant la concentration en réactifs et leurs proportions et en changeant la concentration en KOH.

C'est la vocation de l'expérience NC6, qui reproduit les concentrations en réactifs de l'expérience NC4, mais dans une solution contenant 10g/kg eau de KOH (au lieu de 100).

L'expérience NC6 a un rendement proche de 100%, mais cette valeur manque malheureusement de précision : en calculant ce rendement sur la base de la quantité initiale (pesée) de fluorure et non de la quantité dosée, on obtient un rendement de 94%, ce qui suggère une incertitude sur l'analyse du fluorure. Ce rendement est néanmoins très différent de celui de l'expérience équivalente (NC4) à 100g/kg (Tableau 4.4).

*Tableau 4.4 : Rendement après 5h de déroulement de l'expérience NC6.*

| Expérience | Rendement après 5 h |
|------------|---------------------|
| NC4        | 65%                 |
| NC6        | 100%                |

Outre la différence de rendement, l'évolution du fluorure au cours du temps (Figure 4.22) met en évidence une différence assez marquée de la vitesse de réaction au début de l'expérience. Dans NC6, la concentration stationnaire est atteinte (aux incertitudes de mesure près) dès le deuxième prélèvement, en moins de 5 minutes, alors qu'il faut attendre 20 minutes dans NC4.

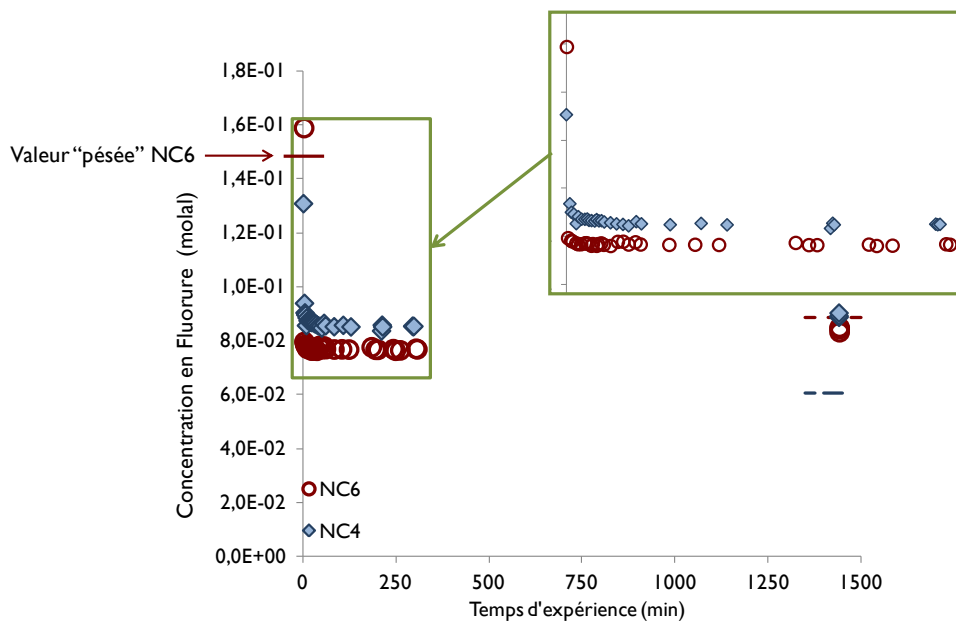


Figure 4.22 : Expériences de mélange rapide pour vérifier l'impact de la concentration en KOH sur la consommation de fluorure. En tiret se trouve la concentration ciblée.

Cette différence de comportement cinétique peut être imputée à deux causes :

- ❖ la différence de solubilité de la fluorine et de la portlandite, qui favorise la dissolution de la portlandite (plus soluble) et la précipitation de la fluorine (moins soluble) dans la solution la moins riche en KOH (NC6) ;

- ❖ la différence de comportement de la portlandite, qui semble avoir sédimenté en partie dans le fond du réacteur pour NC4, et être restée en suspension pour NC6 ; dans ce dernier cas, la différence cinétique observée traduirait surtout une différence de géométrie.

Dans les deux cas, la solution finale est très appauvrie en Ca ( $<10^{-5}$  M), très fortement sous-saturée en portlandite, et probablement en équilibre chimique avec la fluorine.

#### 4.2.1.3. Variation du rapport Ca/F

Le rapport Ca/F est un paramètre bien défini chez Comurhex, et son ajustement est un enjeu d'optimisation du procédé. A la suite des campagnes expérimentales, Comurhex a préconisé le rapport Ca/F de 0,55. Pour compléter l'étude sur la formation de la fluorine, différents rapports de Ca/F ont été

explorés dans une série d'expériences conduites avec une concentration initiale identique en fluor et dans des solutions à la teneur nominale en KOH (100g/kg). Dans cette série d'expériences, NC12 répète les conditions d'une expérience préalable (NC5), où le fluorure était en excès ( $\text{Ca}/\text{F} = 0.25$ ), alors que NC10 et NC11 représentent des systèmes initiaux excédentaires en portlandite ( $\text{Ca}/\text{F} = 0.75$  et  $0.55$  respectivement).

Du point de vue des rendements (Tableau 4.5), lors de l'expérience NC12 la portlandite n'a été pas épuisée alors que le système est fortement excédentaire en F. Le rendement est très bas, inférieur à celui de NC5. Le rendement est plus élevé dans les expériences contenant un excès de portlandite : la valeur-cible en F est atteinte dans NC10, mais pas tout-à-fait dans NC11.

Tableau 4.5 : Rendement des expériences NC10, NC11 et NC12.

| Expérience | Ca/F | Rendement de la réaction (après 5h) |
|------------|------|-------------------------------------|
| NC10       | 0,75 | 98%                                 |
| NC11       | 0,55 | 92%                                 |
| NC12       | 0,25 | 58%                                 |
| NC5        | 0,25 | 69%                                 |

Les compositions de la solution sont représentées sur la Figure 4.23, où elles peuvent être comparées aux courbes d'équilibre fluorine-solution et portlandite-solution.

La solution initiale issue du mélange est toujours fortement sursaturée en fluorine. Les solutions finales rejoignent la courbe d'équilibre fluorine-solution dans un domaine très fortement sous-saturé en portlandite pour NC12 et NC15 et à l'équilibre portlandite-fluorine-solution pour NC10. Pour NC11, qui était pourtant excédentaire en portlandite ( $\text{Ca}/\text{F} = 0,55$ ), la composition finale aurait dû être la même que pour NC10 d'après la règle des phases ; elle est pourtant sous-saturée en portlandite ( $Q/K = 0,7$ ), ce qui implique que la portlandite restante dans le réacteur n'a plus la capacité de réagir.

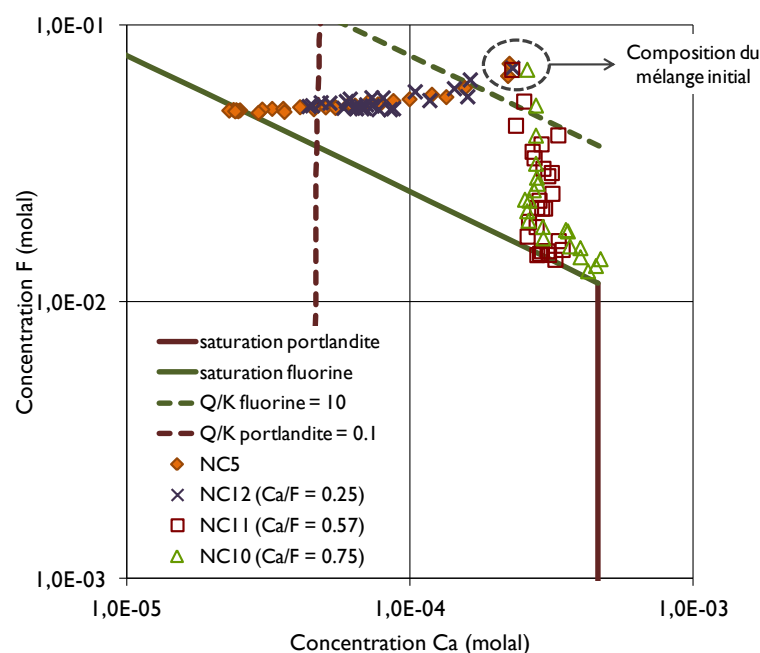


Figure 4.23 : Composition des solutions et écarts à l'équilibre dans les expériences de mélange rapide NC10 à NC12.

La Figure 4.24 montre les évolutions en temps de la concentration en fluorure pendant ces expériences. Outre les différences de rendement, cette figure permet de vérifier visuellement que la réaction est d'autant plus rapide que la concentration initiale en portlandite est plus importante, ce qui était bien sûr un résultat attendu. Dans les trois cas, on observe un effondrement d'allure exponentielle de la vitesse de réaction avec le temps.

Antérieurement, nous avons vérifié que pour certaines expériences la concentration en fluorure ciblée n'a pas été atteinte. Pour vérifier s'il restait de la portlandite dans le solide en suspension un DRX a été effectué (Figure 4.25). Celui-ci montre l'existence de fluorine dans le solide en suspension, donc il n'y a pas de cœur résiduel ou des particules de portlandite dans le solide prélevé.

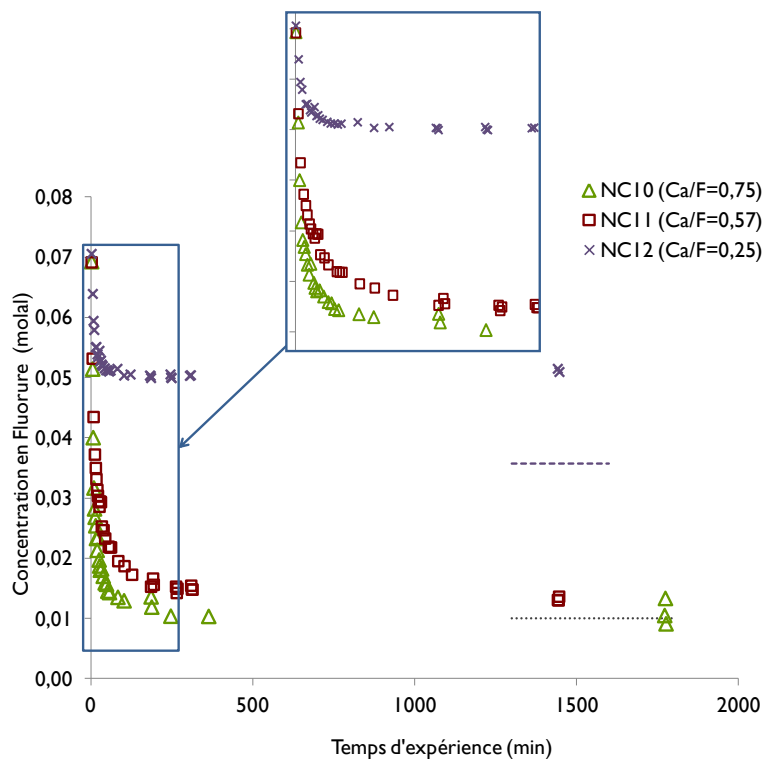


Figure 4.24 : Evolution de la concentration de fluorure en fonction du temps. Influence du rapport Ca/F sur les allures des différentes courbes. Rapports Ca/F : 0,75 pour NC10 ; 0,50 pour NC11 ; 0,25 pour NC12. En tiret mauve la concentration en fluorure ciblée pour NC12 et en tiret gris la concentration correspondant à l'équilibre avec la fluorine et la portlandite.

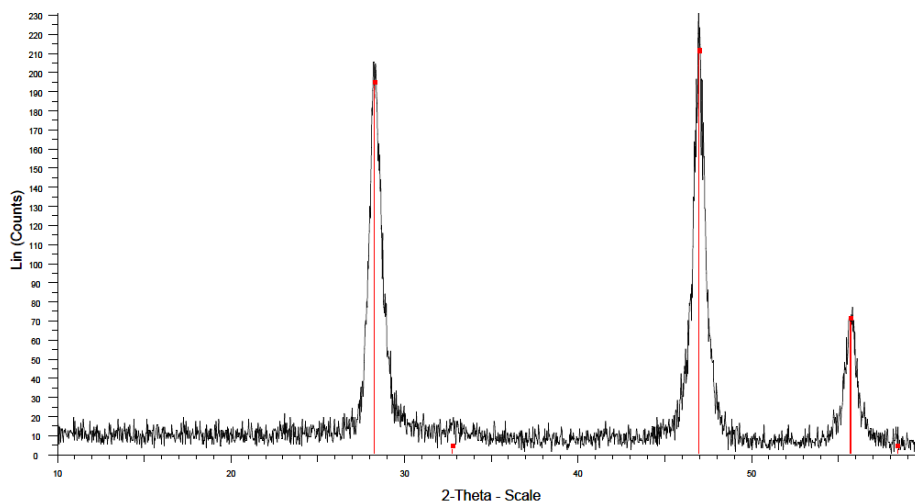


Figure 4.25 : Diffractogramme effectué sur l'échantillon pris à la fin de l'expérience NC12. L'analyse effectuée montre la présence de fluorine.

En 2007 Comurhex avait effectué des expériences similaires, et la Figure 4.26 représente leurs résultats, extraits d'un rapport interne de l'entreprise. Les profils de concentration en F sont similaires aux nôtres avec une vitesse de réaction qui s'effondre rapidement et devient négligeable au-delà de quelques dizaines de minutes.

Les rendements relevés (Tableau 4.6) sont souvent faibles, et seule l'expérience comportant un excès important de portlandite ( $\text{Ca}/\text{F} = 1$ ) a permis de rabattre le fluor jusqu'à une valeur cohérente avec l'équilibre fluorine-portlandite-solution.

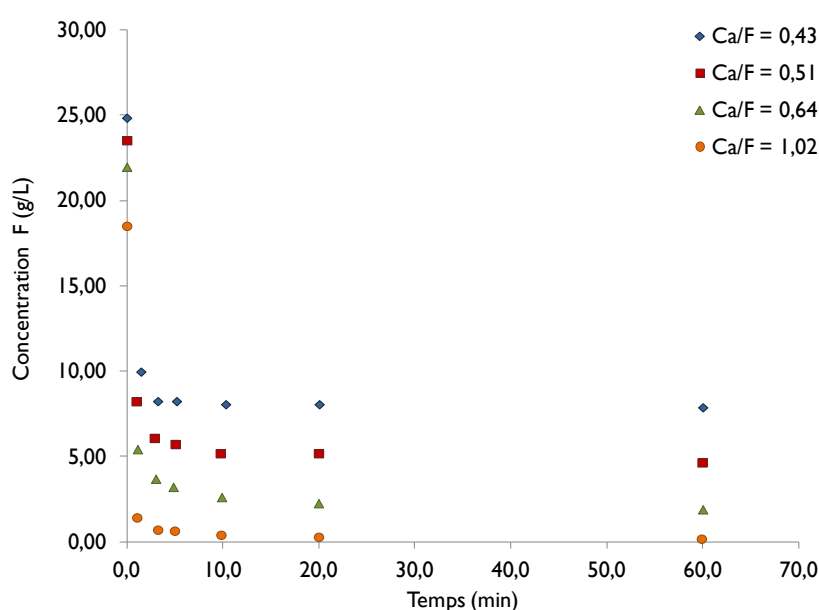


Figure 4.26 : Evolution de la concentration de fluorure en solution au cours du temps pour divers ratios  $\text{Ca}/\text{F}$  [23]. Expériences réalisées par Comurhex en 2007.

Tableau 4.6 : Rendement des expériences réalisées par Comurhex en 2007.

| Ratio | Rendement |
|-------|-----------|
| 0,43  | 71,84%    |
| 0,51  | 78,83%    |
| 0,64  | 90,73%    |
| 1,02  | 98,91%    |



#### 4.2.1.3. Expérience avec recharge en F

Dans la valeur instantanée d'une vitesse de réaction, interviennent à la fois des variables géométriques (morphologie, nombre de particules, surface d'échange) et thermodynamiques (écarts à l'équilibre) dont il faut faire la part des choses pour élaborer un modèle. Une méthode générale pour explorer une cinétique de réaction consiste à changer brutalement la composition du milieu (donc les écarts à l'équilibre) et de comparer les vitesses de réaction avant et après cette modification, en supposant que les variables géométriques (surfaces d'échange) ne sont pas modifiées entre temps [45].

Nous avons ici tenté d'utiliser cette méthode en rajoutant rapidement du fluorure au cours d'une réaction consécutive à un mélange rapide. L'expérience NC9, a été réalisée avec une concentration en KOH de 10 g/kg pour faciliter l'analyse de la solution, et des concentrations en réactifs assez faibles pour que la cinétique de réaction soit mesurable. Le mélange initial est excédentaire en portlandite ( $\text{Ca/F} = 1$ ) ; il l'est encore ( $\text{Ca/F} = 0,65$ ) après un ajout brutal de fluorure effectué au bout de 20 minutes de réaction. La solution finale devrait donc, si le système parvient à l'équilibre, être saturée en fluorine et en portlandite. L'évolution des compositions de la solution est représentée sur la Figure 4.27 . Elle montre, au début de l'expérience, un rabattement rapide du F, puis un effondrement de la vitesse de réaction accompagné d'une montée progressive du Ca dans la solution. L'ajout de F conduit à un abaissement immédiat du Ca dissous (la fluorine précipite immédiatement dans la solution) et la consommation du fluor reprend avec une vitesse du même ordre de grandeur qu'au début de l'expérience.

Du point de vue des écarts à l'équilibre (Figure 4.28) la composition de la solution commence par évoluer en direction d'une composition saturée en portlandite et en fluorine, qu'elle n'atteint pas au bout de 20 minutes de réaction. Au moment de l'ajout de fluorure, la solution est sursaturée en fluorine ( $\text{Q/K} = 2$ ) et sous-saturée en portlandite ( $\text{Q/K} = 0,8$ ).

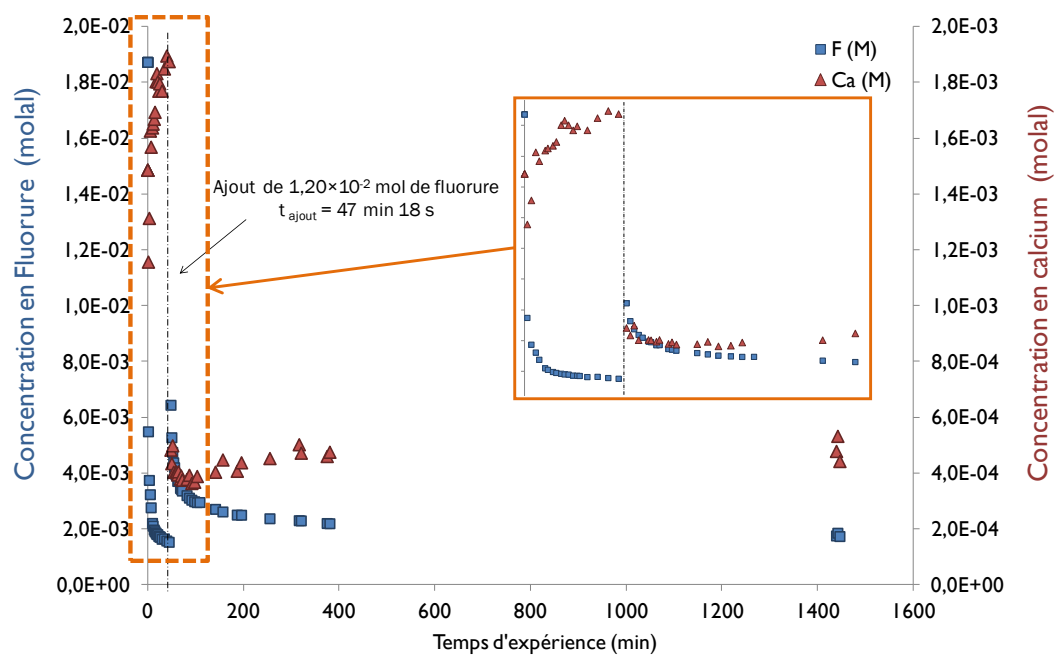


Figure 4.27 : Evolution des concentrations en fluorure et calcium en solution au cours de l'expérience avant et après l'ajout de fluorure.

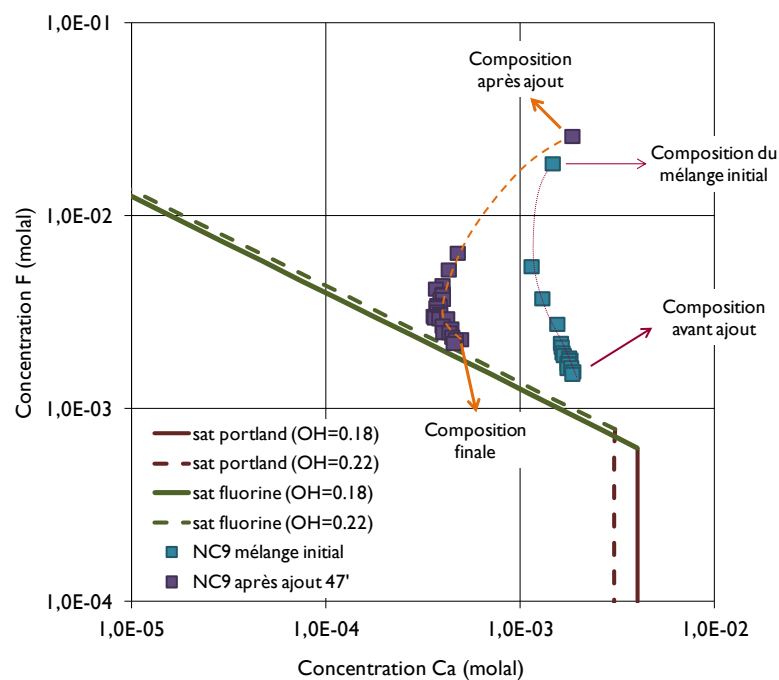


Figure 4.28 : Composition des solutions et écarts à l'équilibre avant et après ajout de fluorure au milieu réactionnel.

Après l'ajout de F, la composition de la solution évolue en direction du domaine sous-saturé en portlandite, et non plus en direction du point d'équilibre avec la portlandite et la fluorine. En fin d'expérience, la composition de la solution est fortement sous-saturée en portlandite et à peu près en équilibre avec la fluorine. En fin de réaction, les  $\text{OH}^-$  libérés par la portlandite consommée viennent s'ajouter à ceux de la solution initiale, ce qui a pour effet de déplacer un peu les courbes d'équilibre ; celles qui sont calculées pour cette concentration finale en  $\text{OH}^-$  (0,22 M) sont représentées en tirets sur la Figure 4.28.

Du point de vue des bilans, 34% de la portlandite initiale est consommée dans la première partie de l'expérience, 64% à la fin de l'expérience, alors que la quantité de F introduite aurait dû permettre de convertir 75% de la portlandite initiale. Du point de vue du rabattement du fluorure, le rendement est de 92%. Une nouvelle fois, le rabattement n'est pas optimal dans un système final qui contient encore beaucoup de portlandite, et nous supposons que dans cette situation, la portlandite résiduelle ne se trouve pas en suspension.

#### 4.2.2. Les solides obtenus dans les mélanges rapides

Les mélanges rapides qui ont été réalisés et présentés précédemment ont renforcé l'idée que la morphologie de la fluorine est héritée de la portlandite. Les solides observés au MEB montrent les petits grains de fluorine qui couvrent ce qui avait été de la portlandite, Figure 4.29. On est en face d'une conversion de la particule de portlandite en fluorine conservant la morphologie initiale : le *pseudomorphisme*.

La qualité des images prises n'a pas permis d'obtenir des clichés qui permettent de comparer les effets de la concentration des réactifs dans la morphologie des solides. Par contre comme présenté sur la Figure 4.30, la granulométrie effectuée sur les solides obtenus en fin d'expérience montre que la concentration des réactifs n'a pas d'influence sur la taille des produits finaux. La comparaison entre ces résultats granulométriques et l'analyse granulométrique effectuée sur la portlandite utilisée (voir Figure 2.14 dans le Chapitre 2) sont assez similaires, ce que confirme la discussion antérieure. En plus, on vérifie qu'il n'y a pas de croissance significative pour ces opérations. Néanmoins, il faut mentionner que le résultat obtenu pour NC4 n'est pas

crédible car l'obtention des courbes de distribution granulométrique pour cet échantillon a posé des problèmes en raison de la faible quantité de solide disponible pour l'analyse.

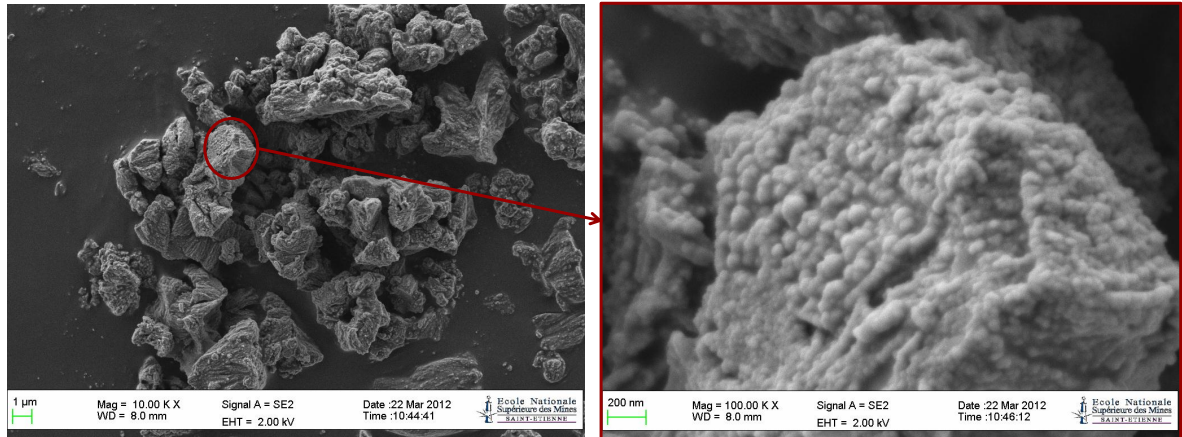


Figure 4.29 : Solides obtenus en fin d'expérience NC2.

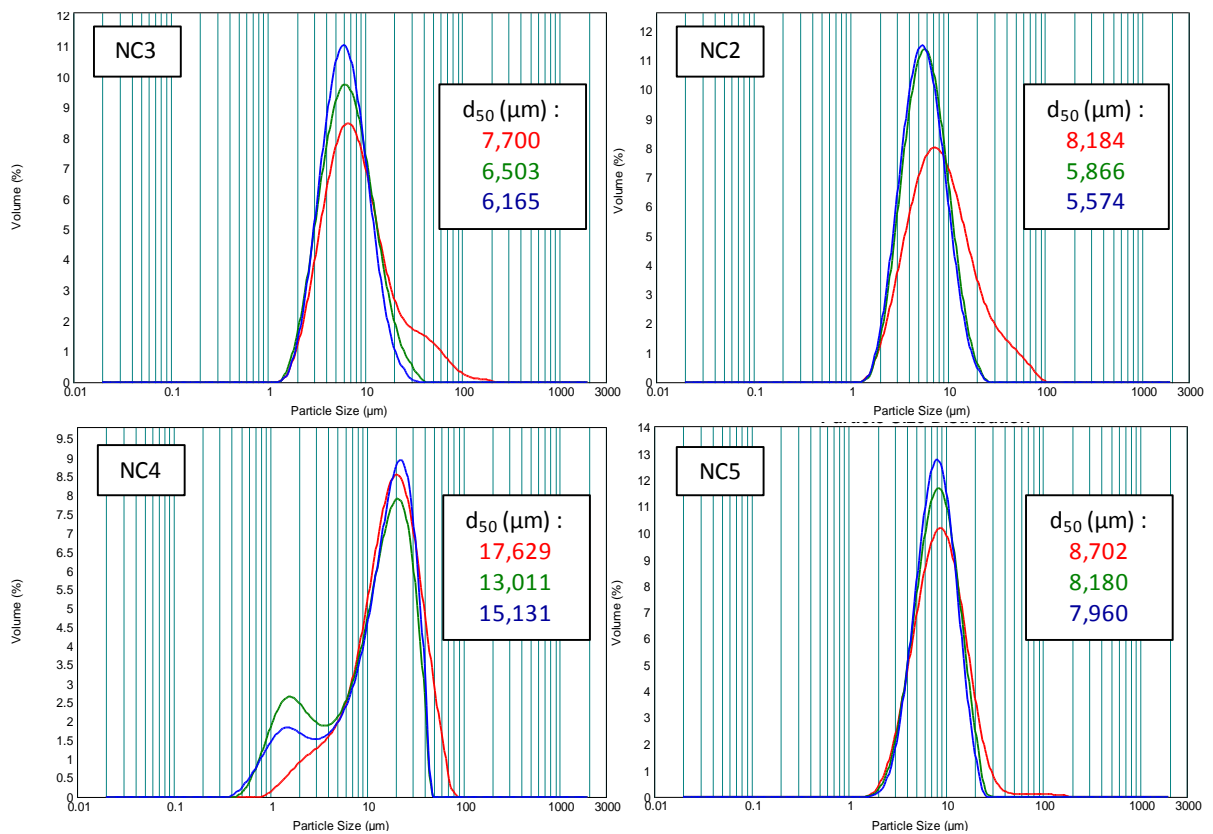


Figure 4.30 : Spectrogrammes granulométrique des solides obtenus en fin d'expérience.

Des analyses BET ont été effectuées sur les échantillons, les résultats sont présentés dans le Tableau 4.7. Ces résultats obtenus ne permettent pas de tirer de véritables conclusions par rapport à l'effet de la concentration en réactifs sur la surface spécifique. Cependant, on peut vérifier que le produit formé est devenu plus poreux que la portlandite initiale. Les images prises au MEB montrent que des particules en surface sont composées de petits grains, or comme la taille des particules de fluorine est la même que de la portlandite et que la porosité est plus élevée cela confirme que même à l'intérieur les particules de fluorine sont composées des petits grains.

*Tableau 4.7 : Surface spécifique massique mesurée*

| Expérience  | Surface spécifique<br>massique (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------|--|
| NC2         | 55,22  |
| NC4         | 74,20  |
| NC5         | 65,63  |
| Portlandite | 13,9   |

Les Figure 4.31 et Figure 4.32 montrent que les effets de la matrice de KOH ne semblent pas avoir des effets sur la morphologie de la fluorine finale, bien qu'au début des expériences on a pu identifier des différences sur les cinétiques. La population générale des particules est similaire pour les deux cas et les particules semblent avoir les mêmes taille et texture. En prenant en compte le fait que l'analyse granulométrique du solide obtenu en NC4 est fausse et que cela doit être la même chose pour les autres solides, on peut supposer que la granulométrie en générale est similaire comme montre la Figure 4.33.

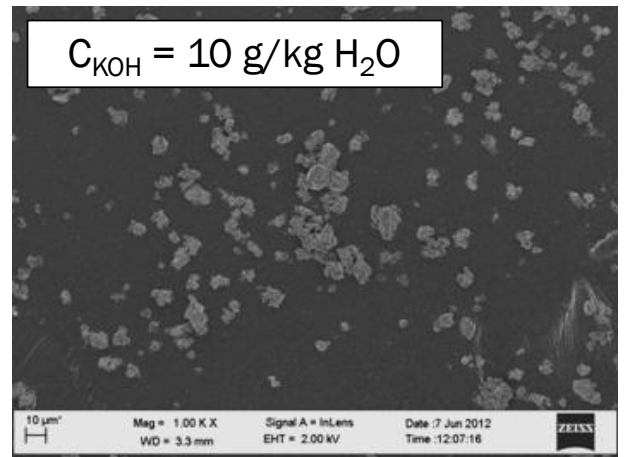
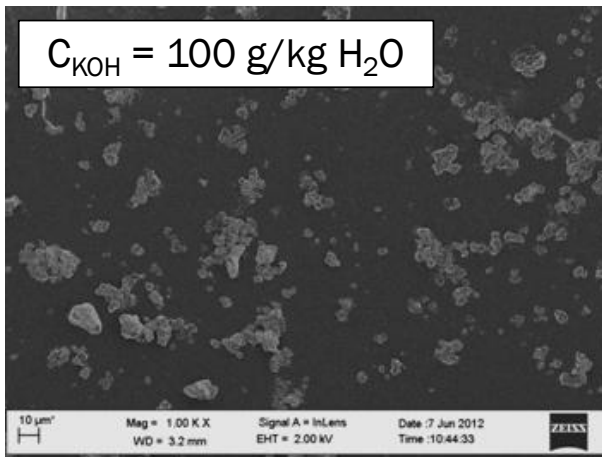


Figure 4.31 : Vue générale des particules obtenues en fin des expériences NC4 ( $C_{\text{KOH}} = 100 \text{ g/kg eau}$ ) et NC6 ( $C_{\text{KOH}} = 100 \text{ g/kg eau}$ ).

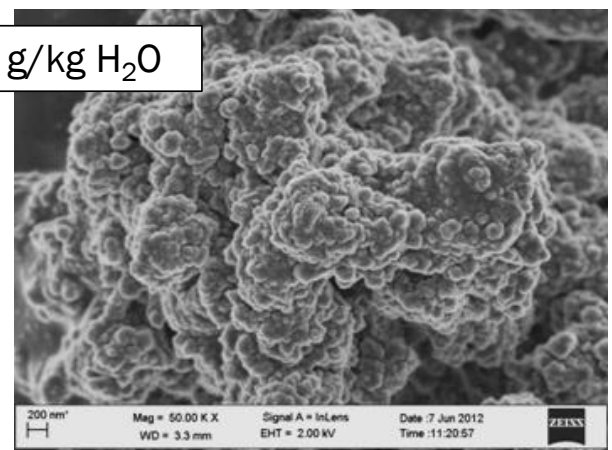
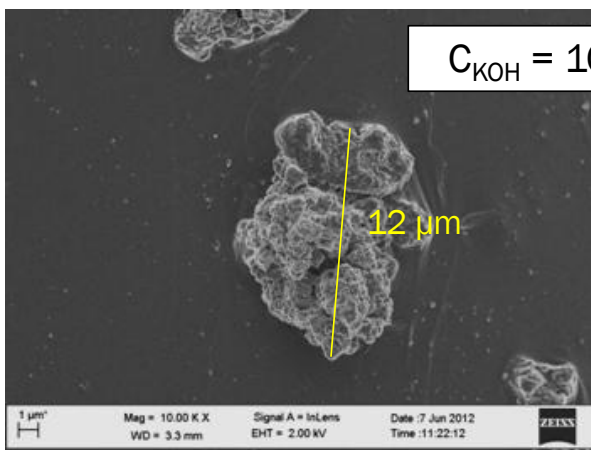
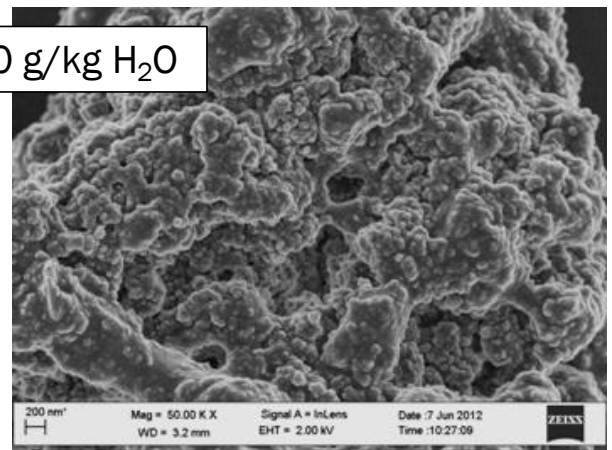
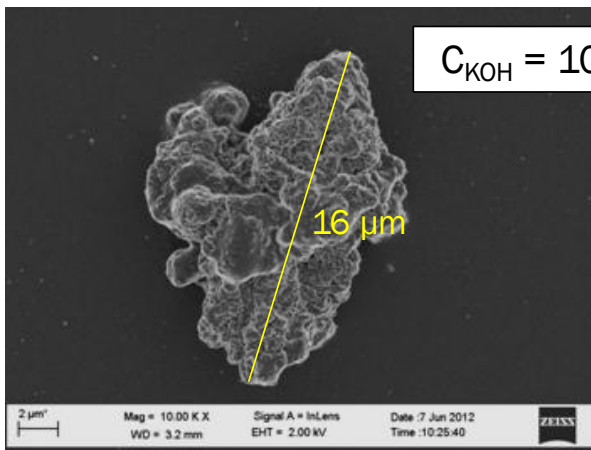


Figure 4.32 : Images du solide obtenu en fin d'expérience NC4 ( $C_{\text{KOH}} = 100 \text{ g/kg eau}$ ) et NC6 ( $C_{\text{KOH}} = 10 \text{ g/kg eau}$ ).

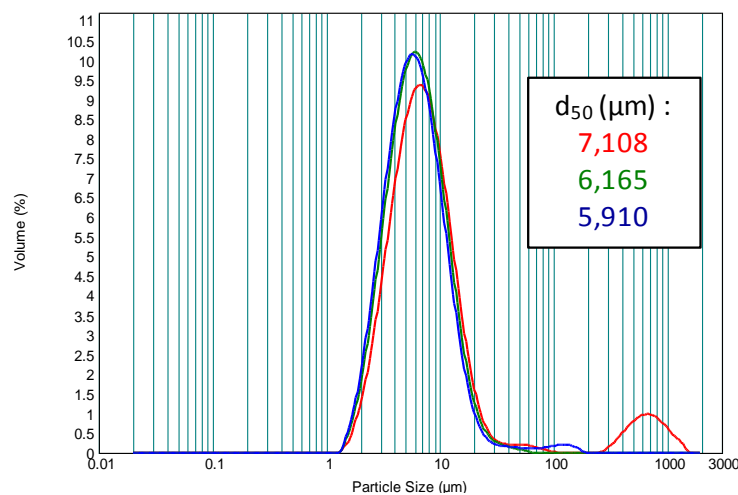


Figure 4.33 : Spectrogramme granulométrique effectué sur le solide obtenu en fin de l'expérience NC6.

Des analyses ont été réalisées au BET et celles-ci ne montrent pas un impact sur la surface spécifique en masse mesurée,  $74 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les solides obtenus en NC4 et NC6, en sachant que la surface spécifique mesurée pour la portlandite avec la même technique de mesure a donné la valeur de  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ . Apparemment, le fait de changer la concentration en KOH du milieu n'a aucun impact sur les caractéristiques du solide obtenu.

#### 4.2.3. Conclusions sur les expériences effectuées par mélange rapide

Les expériences par mélange rapide ont comporté quatre études distinctes. La première étude concerne l'effet de la concentration des réactifs, nous avons vérifié que la réaction est très rapide en présence d'une concentration importante des réactifs. Nous ne pouvons que mesurer des cinétiques de réaction pour les cas dilués. Nous avons vérifié que les rendements chimiques (par rapport à la consommation en fluorure) n'ont pas été ceux attendus. La portlandite mise dans le réacteur n'a pas été entièrement consommée. Ce cas semble proche à ce que nous avons vérifié pour les mélanges progressifs.

La concentration en KOH semble avoir un effet dans la cinétique, mais cet effet est seulement important aux premiers instants de la réaction. A long terme, la concentration en KOH ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de la réaction. Cette particularité cinétique de la réaction reste encore à expliquer mais deux hypothèses ont été établies : la différence de solubilité de la

fluorine et de la portlandite ou la quantité de portlandite disponible pour la réaction (pour NC4 nous envisageons qu'elle a dû « sédimenter »).

Le changement du ratio Ca/F joue un effet très important dans la cinétique de réaction. Plus nous avons de portlandite solide disponible, plus rapide est la réaction. Cela laisse penser que l'abondance du calcium solide facilite la réaction.

Dès l'introduction du fluorure dans le réacteur une consommation immédiate du calcium qui se trouvait en solution, car celui était le plus disponible. Puis, nous vérifions que la réaction continue presque à la même vitesse qu'antérieurement. Nous pouvons envisager deux hypothèses : soit l'écart à l'équilibre avec la fluorine est élevé (après l'ajout) ce que favorise la formation de la fluorine ; soit l'écart entre le fluorure au front de réaction (à l'intérieur de la particule) et celui de l'extérieur est grand ce qui accélère son transfert.

De la même façon qu'avec les mélanges progressifs, nous avons obtenu des particules issues d'une conversion de la portlandite en fluorine. Donc, le solide que nous avons obtenu a presque la même taille que celui de départ et des phénomènes de croissance sont inexistant, ou négligeables.

### **4.3. Mélange rapide – Pastilles**

La cinétique de formation de la fluorine est très rapide (sauf en milieu très dilué). L'étude de la réaction en utilisant la portlandite sous la forme de pastilles massives (pellets) permet de réduire la vitesse de réaction, puisque la surface spécifique est aussi réduite. En outre, le matériau massif est plus facile à examiner après réaction et il devient possible d'explorer l'intérieur de la pastille de portlandite dans laquelle la transformation ne peut se faire que par diffusion des réactifs.

Pour ces expériences, quatre concentrations en KOH ont été utilisées : 10, 50, 100 et 200 g/kg eau. Trois expériences ont été répétées pour chaque concentration. Une expérience dans laquelle la solution ne contient pas de fluorure est mise en œuvre pour permettre d'étudier la cinétique de dissolution de la portlandite dans les solutions de KOH. Dans les deux autres expériences,



le milieu initial est fluoré, mais la durée de réaction est différente. Une pastille restera 3 jours et une autre trois heures. La pastille de trois heures sera le témoin d'un état intermédiaire, mais aussi sera utilisée pour vérifier la reproductibilité des résultats sur le rabattement du fluor. Les détails des conditions expérimentales se trouvent sur le Tableau 4.8.

Les résultats des expériences avec les pastilles sont présentés en deux parties : en premier la dissolution de portlandite, ensuite la formation de la fluorine.

Tableau 4.8 : Résumé des expériences faites en mélange rapide en utilisant de la portlandite en pastille (1 pastille = 7,4g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  = 0,1 mol de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

| Expérience | Concentration en KOH (g/kg eau) | Concentration Fluor (mol/kg eau) | Durée     |
|------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------|
| NCP1       | 10                              | 0                                | 3 jours*  |
| NCP2       |                                 | 0,1                              | 3 h       |
| NCP3       |                                 |                                  | 3 jours   |
| NCP4       | 100                             | 0,1                              | 3 h       |
| NCP5       |                                 | 0                                | 1 jour    |
| NCP6       |                                 | 0,1                              | 3 jours   |
| NCP8       | 200 <sup>#</sup>                | 0,1                              | 3 h       |
| NCP9       |                                 |                                  | 3 jours   |
| NCP11      | 50 <sup>#</sup>                 | 0,1                              | 3 jours   |
| NCP12      |                                 |                                  | 3 h       |
| NCP13      | 10                              | 0,1                              | 1 semaine |

\* Note : Comme cette expérience était la première, la pastille est restée trois jours pour vérifier qu'elle était capable de se conserver sans éclater dans la solution de KOH.

<sup>#</sup>Note : Les résultats obtenus pour les expériences sans fluorure ne sont pas exploitables, en raison de la difficulté rencontrée pour mesurer le calcium en solution.

#### 4.3.1. La dissolution de la portlandite dans KOH

Le temps nécessaire pour que la portlandite s'équilibre avec la solution selon Duschene [41] n'est pas très long. Dans certains essais réalisés antérieurement mais qui n'étaient pas exploitables en termes de cinétique, on a pu vérifier que la portlandite en poudre s'équilibre vite avec la solution. D'où l'intérêt d'étudier sa dissolution en utilisant des pastilles à la place de la poudre.

La dissolution de la portlandite en pastilles a été explorée à 25°C dans des solutions de KOH différentes, à 10 et à 100 g/kg. La dissolution de la

portlandite induit un enrichissement progressif en Ca des solutions, représenté sur la Figure 4.34.

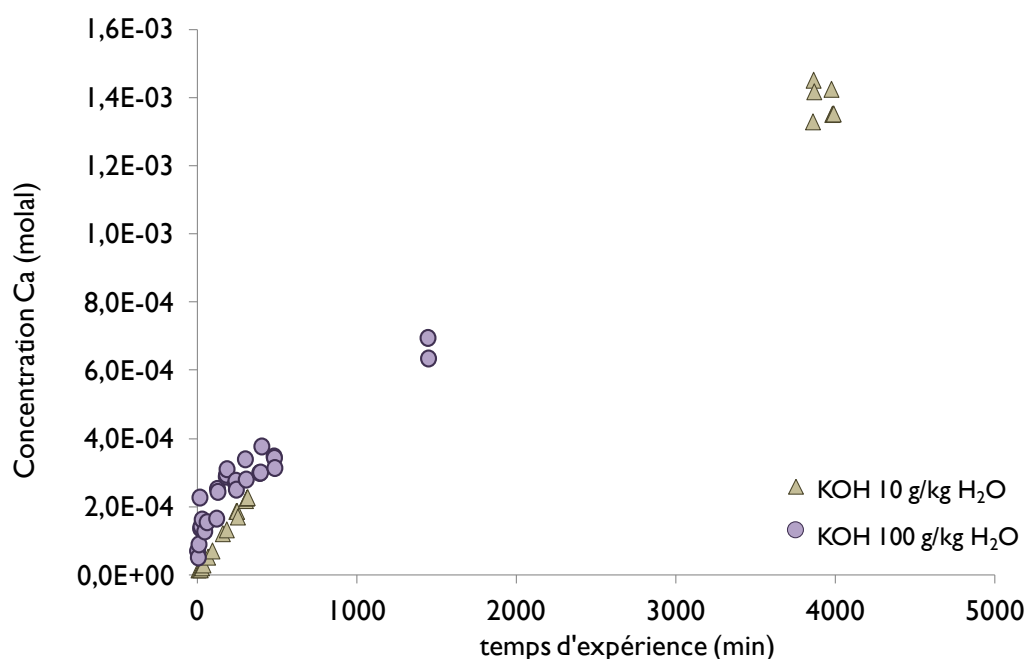


Figure 4.34 : Evolution du calcium en solution pendant la dissolution de la portlandite. Comparaison des résultats obtenus pour les deux concentrations de KOH étudiées, 10 et 100 g/L.

Après trois jours de séjour dans une solution de KOH à 10 g/kg, la solution est encore assez loin de l'équilibre avec la portlandite : la concentration de calcium d'équilibre est de  $4 \times 10^{-3}$  molal (à la place de  $1,4 \times 10^{-3}$  molal). La Figure 4.35 montre les mêmes résultats que la figure précédente mais sur un temps d'expérience de 6 heures.

Malgré les difficultés habituelles de filtration et d'analyse dans la solution à 100g/kg eau, la tendance obtenue pour l'évolution du calcium est similaire à la droite obtenue pour le cas à 10 g/kg eau. Les vitesses de dissolution loin de l'équilibre sont donc du même ordre de grandeur. Comme la concentration d'équilibre est beaucoup plus basse dans les solutions concentrées en KOH, il faut paradoxalement moins de temps pour atteindre l'équilibre. En extrapolant les tendances précédentes jusqu'à la concentration d'équilibre, on estime qu'il faut environ 6 jours pour atteindre l'équilibre dans la solution de concentration en KOH égale à 10 g/kg et 14 heures dans la solution à KOH 100 g/kg. La

vitesse de dissolution de la portlandite dans des conditions proches de l'équilibre n'a pas été explorée.

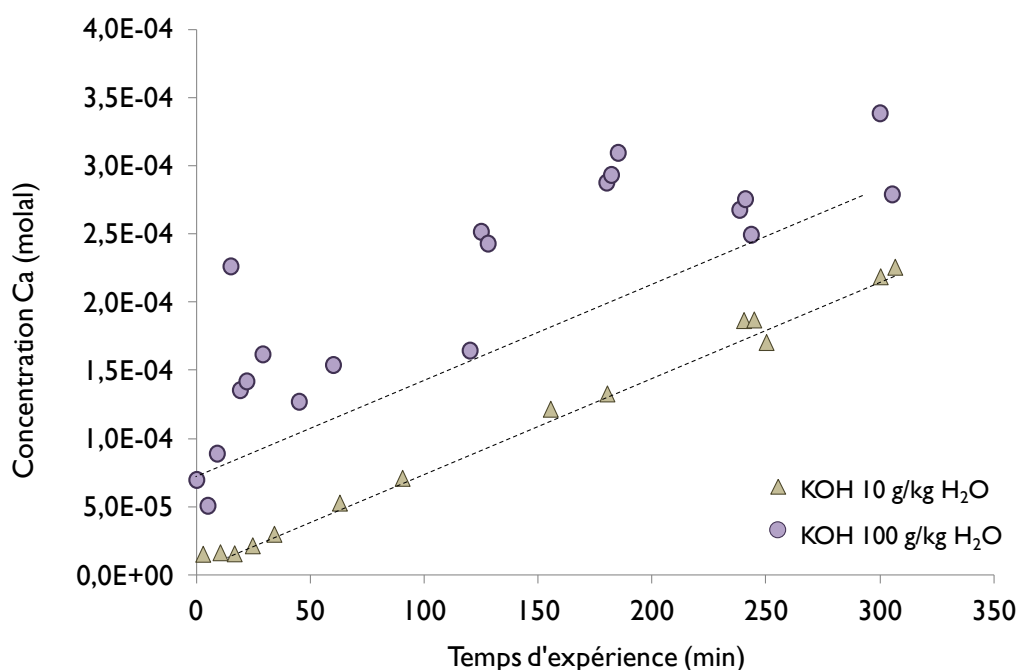


Figure 4.35 : Comparaison des résultats obtenus après 5h d'expérience pour les deux concentrations de KOH étudiées, 10 et 100 g/kg.

La nature du mécanisme limitant la dissolution loin de l'équilibre n'est pas définie. Du fait que la vitesse d'agitation était faible (50 rpm), il est possible que le transfert de masse dans une couche limite externe soit limitant, et non pas la réaction de surface. Il aurait donc fallu faire varier cette vitesse de rotation (comme dans une expérience à disque tournant) pour lever cette ambiguïté, mais cela aurait nécessité de repenser le montage expérimental de façon à ne pas endommager la pastille.

Si l'on suppose néanmoins, du fait que la réaction est lente, qu'elle est limitée par une réaction de surface, les résultats obtenus permettent de déterminer le paramètre  $kS$  de l'équation de dissolution de la portlandite, représentée par :

$$v_{dis,portl} = k_{dis,portl} S \left( 1 - \frac{Q_{portl}}{K_{portl}} \right) \quad (4.1)$$

Le paramètre  $Q/K$ , qui correspond à l'écart à l'équilibre à chaque instant, est déterminé en utilisant le logiciel ARXIM cité plus haut. Dans l'expérience à 10g/kg,  $Q/K$  est parfaitement négligeable devant 1, ce qui conduit à une vitesse constante et à un enrichissement linéaire en temps de la solution en Ca.

La valeur déterminée ainsi pour  $kS$  est  $1,22 \times 10^{-8}$  mol/s, pour 10 et 100 g KOH/kg d'eau. Si on considère que la surface réactive correspond à la surface géométrique supérieure de la pastille ( $S = 1,02 \times 10^{-3}$  m<sup>2</sup>), en considérant que la surface est lisse, la valeur  $k$  peut être déterminée. Donc la valeur obtenue est  $1,20 \times 10^{-5}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Cependant, cette hypothèse sur la surface n'est pas forcément réaliste car cette dernière peut présenter une rugosité et une porosité extérieures qui en augmenteraient la valeur de façon non négligeable.

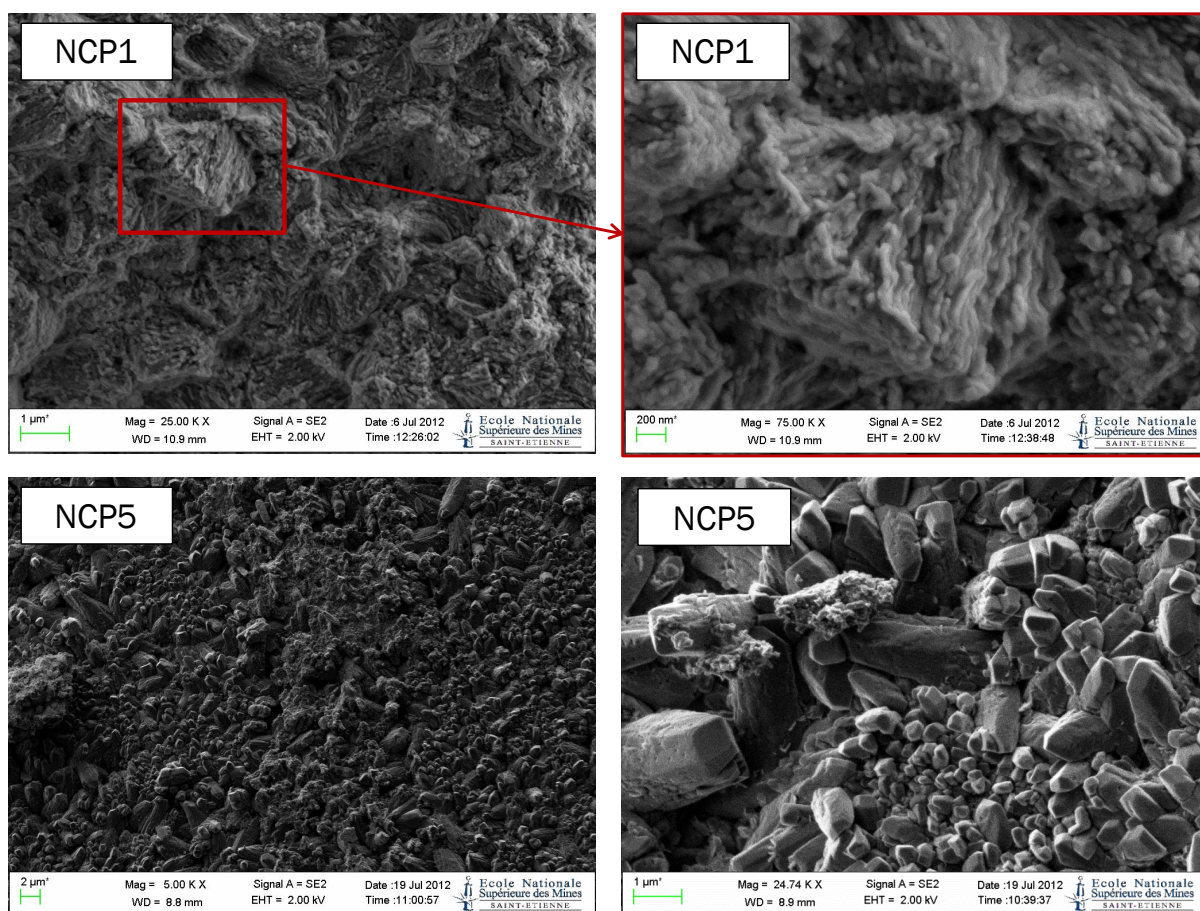


Figure 4.36 : Images MEB des pastilles après dissolution dans la solution KOH 10g/kg (NCP1) et 100 g/kg (NCP5).

Les pastilles des expériences NCP1 et NCP5 ont été visualisées au MEB pour fournir une évaluation de la texture avant réaction avec une solution fluorée. La texture est compacte, sans porosité, mais on y reconnaît les gerbes habituelles de cristaux nanométriques (Figure 4.36, images du haut). On y trouve aussi de la portlandite avec un *habitus* prismatique (Figure 4.36, images du bas). Cette forme inhabituelle, jamais observée dans la portlandite en poudre, paraît résulter d'une recristallisation. Nous ignorons si cette transformation doit être imputée à la compression (recristallisation sous contrainte) ou à une dissolution-recristallisation au contact de la solution. L'observation de ces prismes n'a pas pu être répétée. Quoiqu'il en soit, il est net que l'état de surface des pastilles visibles sur la Figure (4.36) n'est pas lisse, ce qui laisse penser que la surface  $S$  estimée plus haut est sous évaluée et, par conséquent, que la valeur de la constante  $k$  est sur-évaluée.

#### 4.3.2. Réaction de formation de la fluorine

Pour étudier la formation de la fluorine, les pastilles de portlandite sont placées au fond du réacteur et immergées directement dans une solution fluorée ( $F$  proche de 0,1 mol/kg). Pour chaque concentration en KOH, deux expériences de durées différentes ont été réalisées pour vérifier la reproductibilité. L'avancement de la réaction est enregistré par le rabattement du fluor, qui permet de calculer à la fois le rendement ( $[F_{\text{final}} - F_{\text{équilibre}}]/F_{\text{initial}}$ ) et le pourcentage de portlandite convertie en fluorine. Les analyses du calcium dissous ne sont malheureusement pas exploitables. Après expérience, l'imagerie MEB est utilisée (quand la préparation des sections est réussie) pour étudier la morphologie des cristaux, leur localisation dans la pastille et la texture.

##### 4.3.2.1. Confirmation de la reproductibilité

La comparaison des essais de courte et de longue durée montre que le rabattement du  $F$  est très reproductible (Figure 4.37) ce qui valide le design expérimental. Le fluorure chute parfois un peu au tout début de l'expérience, puis la réaction devient très lente, et ne parvient pas à épuiser le fluorure en solution, alors que la quantité initiale de portlandite (0,1 mol) est largement suffisante pour consommer le fluorure initial (environ 0,11 mol).

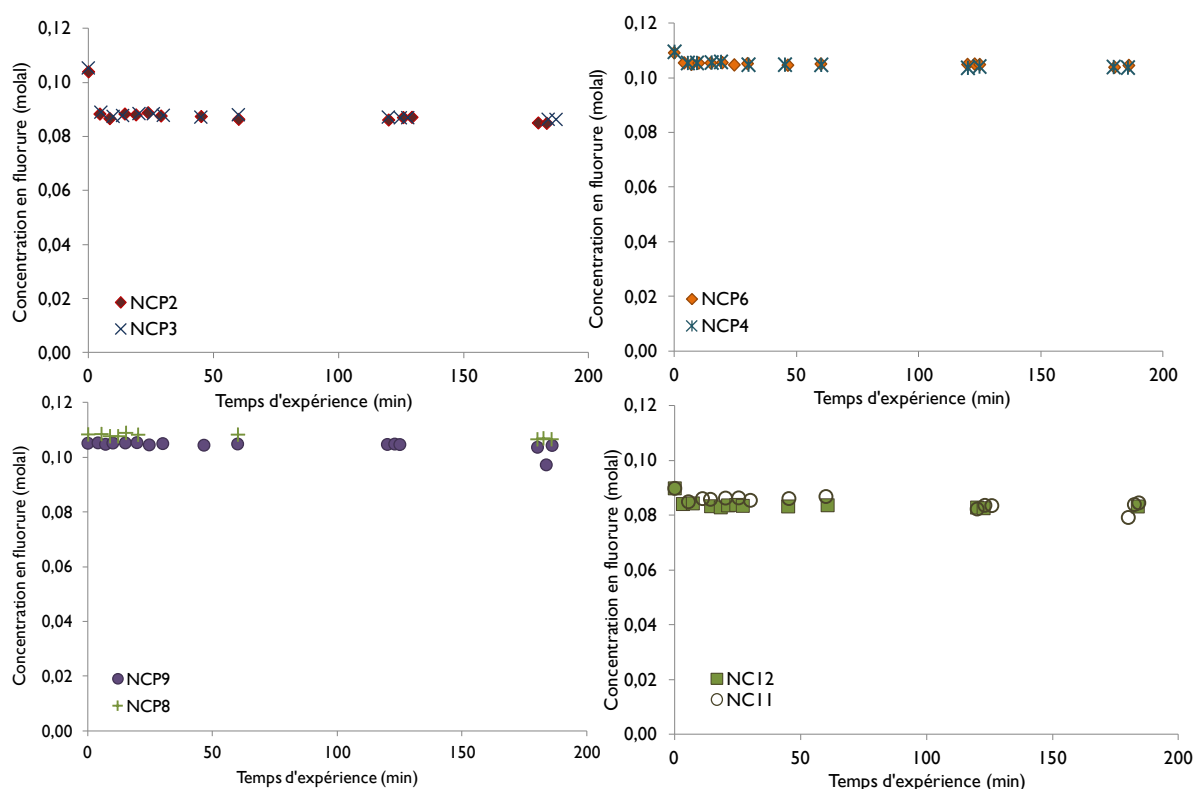


Figure 4.37 : Évolution de la concentration de fluorure en solution au cours du temps. Comparaison des courbes obtenues pour les deux pastilles soumises aux mêmes conditions.

#### 4.3.2.2. Bilan matière et dynamique réactionnelle

Les pastilles ont réagi pendant trois jours. Les mesures de la concentration en fluorure dans le réacteur, obtenues à partir des pastilles réagissant en parallèle, sont présentées sur les Figure 4.37 et Figure 4.38 . La consommation du F sur le long terme y est plus perceptible, et la Figure 4.39 permet de comparer les évolutions pour différentes concentrations en KOH de la solution.

Au bout de trois jours de réaction le fluorure n'est pas complètement consommé. Pour que la réaction soit complète il faudrait arriver au point d'équilibre fluorine/portlandite, qui correspond à des concentrations en F de 0,00064 et 0,012 mol/kg pour les solutions à 10 et 100 g/kg de KOH, respectivement. Les rendements et les taux de conversion de la pastille au bout de trois jours sont présentés dans Tableau 4.9. A titre indicatif, ils sont convertis en épaisseur de pastille consommée.

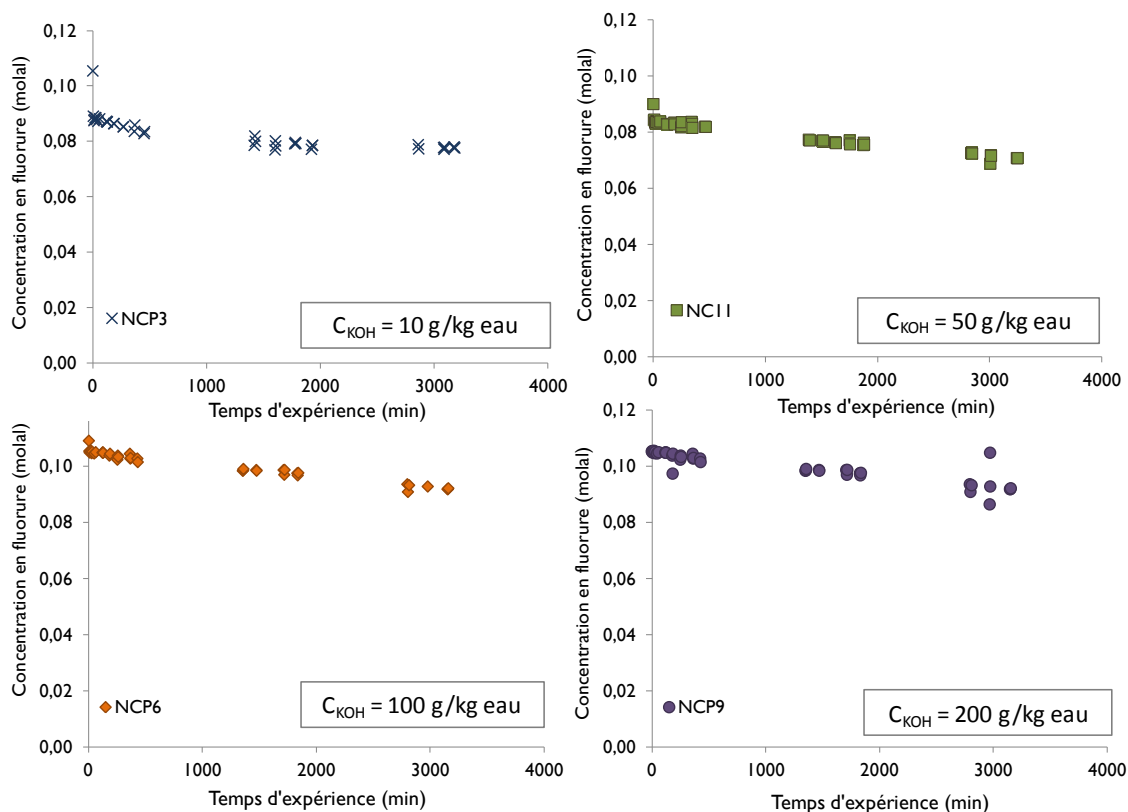


Figure 4.38 : Evolution du fluorure en solution pendant les trois jours de séjour des pastilles.

Tableau 4.9 : Valeurs d'avancement de la réaction déterminées pour les expériences antérieures.  
L'épaisseur de la pastille de départ 0,7 cm.

| Expérience | Rendement de la réaction en fluorure(%) | Taux de conversion de la porlandite (%) | Epaisseur transformée (mm) |
|------------|---|---|----------------------------|
| NCP3       | 32,0                                    | 19,2                                    | 0,50                       |
| NCP6       | 20,8                                    | 11,0                                    | 0,27                       |
| NCP9       | 26,0                                    | 8,1                                     | 0,20                       |
| NCP11      | 26,8                                    | 12                                      | 0,32                       |

La dynamique réactionnelle est plus lisible lorsque le rabattement de F est représenté au cours du temps (Figure 4.39). Aux tous premiers instants de la réaction, après quelques minutes de contact entre les réactifs, une réaction relativement rapide se produit et un rabattement significatif du F est observé. Fait remarquable, l'amplitude de ce rabattement initial décroît rapidement

lorsque le titre en KOH de la solution augmente : il n'est plus détectable dans l'expérience NCP9, dans une solution fluorée de KOH à 200g/kg.

Pour la suite de la réaction, le rabattement du fluor suit une progression quasiment linéaire en temps, dont la pente varie peu d'une expérience à l'autre (Figure 4.39).

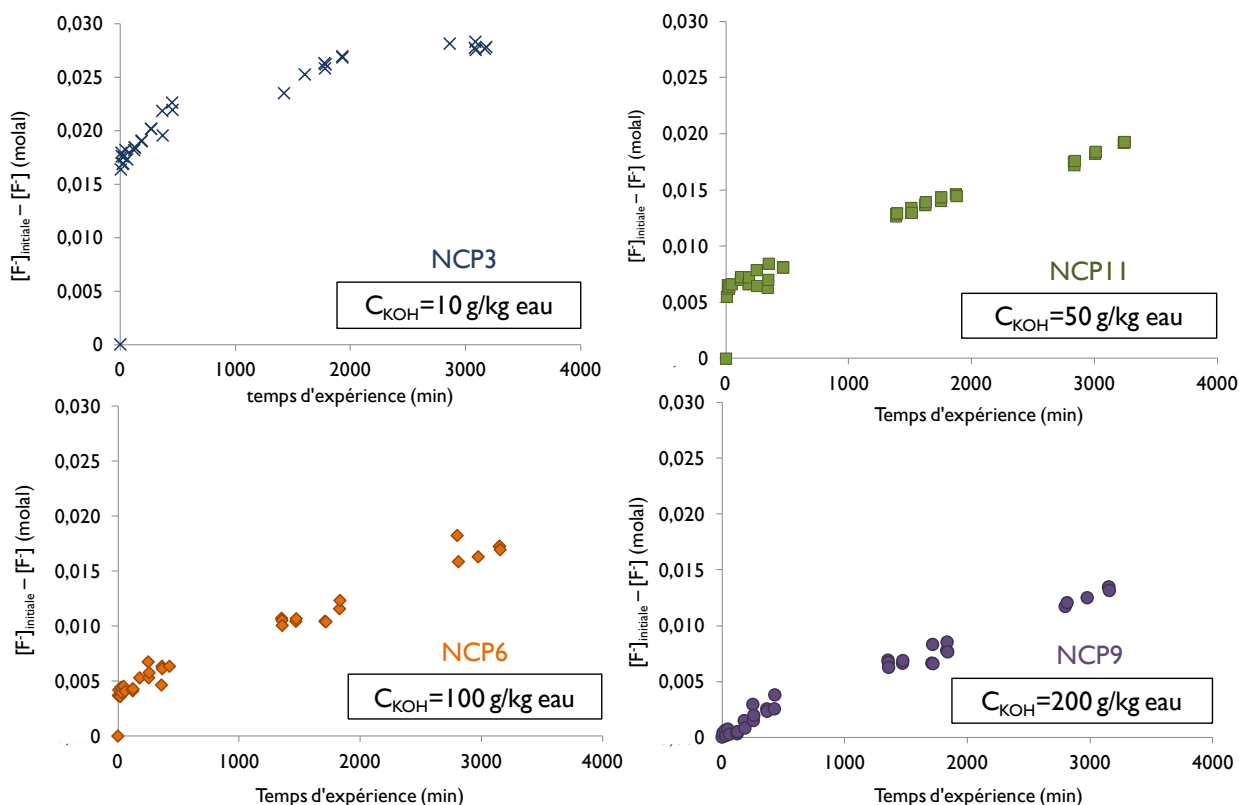


Figure 4.39 : Evolution de la consommation de fluorure au cours du temps pour les expériences NCP3, 6, 9, 11.

Seule l'expérience NCP3 (KOH 10g/kg) montre un profil non linéaire, avec une atténuation de la vitesse de réaction entre le deuxième et le troisième jour. Pour les autres, les pentes estimées sont assez proches, et conduisent à des vitesses de réaction (exprimées en moles de portlandite consommée) entre 0,006 et 0,008 moles par jour, ce qui est plus élevé, mais du même ordre de grandeur que la vitesse à laquelle la pastille de portlandite se dissout dans une solution sans F (0,001 mole/jour dans NCP1 et NCP5).

Au vu des très faibles rendements obtenus, nous avons cherché à savoir si la conversion pouvait être plus complète, et répété l'expérience NCP3 (KOH à



10g/kg, F initial voisin de 0.1M), mais sur une durée d'une semaine (NCP13). La Figure 4.40 compare les évolutions du F dissous dans ces deux expériences. Aux premiers instants de la réaction, l'abaissement du F est moins brutal dans l'expérience répétée, ce qui montre que cet épisode n'est pas très reproductible. Mais le profil de concentration du F dans NCP13 rejoint celui de NCP3 au bout de deux heures, et le prolonge sur le long terme sans atténuation perceptible de la vitesse de réaction.

Après une semaine d'expérience, NCP13 atteint un rendement en F de 39% et un taux de conversion de la pastille de 23%, correspondant à une épaisseur de 0,57mm convertie en fluorine. La réaction est effectivement très lente, et il faudrait à ce rythme plusieurs semaines pour convertir complètement en fluorine des pellets de portlandite de taille raisonnable mise éventuellement en œuvre dans un procédé industriel. Cependant, la vitesse de réaction ne semble pas s'effondrer avec l'avancement de la réaction, ce qui implique qu'il ne se produit aucun blindage.

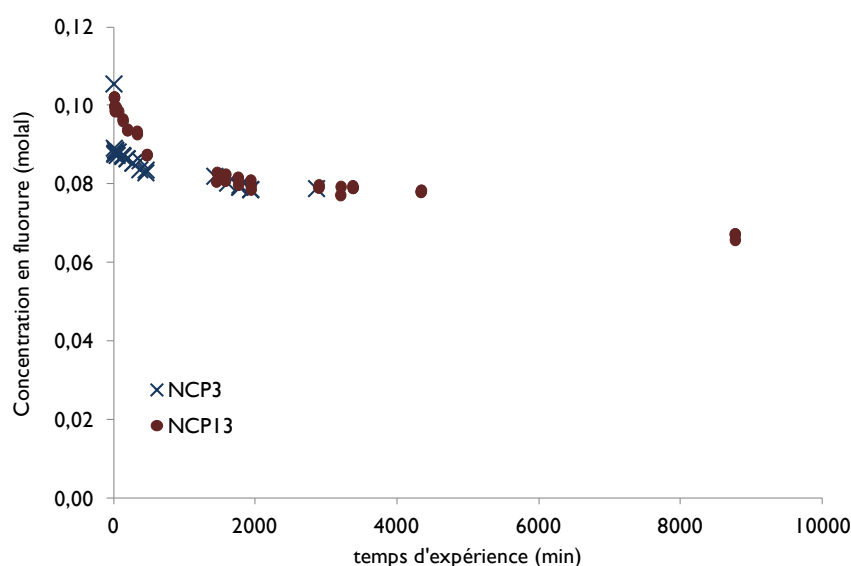


Figure 4.40 : Comparaison entre réaction sur trois jours (NCP3) et sur une semaine (NCP13)

#### 4.3.2.3. Texture de la pastille après réaction

Les observations au MEB ont été effectuées sur des pastilles cassées après réaction, et montées de manière à pouvoir en examiner la tranche (parfois sans

succès). Par commodité, on distingue trois parties : la partie (supérieure), proche de la solution, la partie (inférieure) en contact avec le support en PVC et la partie (intermédiaire), schématiquement représentées sur la Figure 4.41.

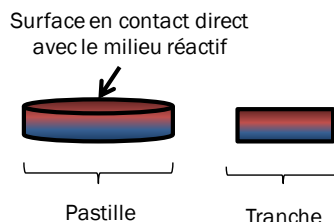


Figure 4.41 : Schéma représentatif des différentes parties de la pastille après réaction. La visualisation au MEB est faite sur la pastille immergée dans la solution fluorée à KOH 100 g/kg.

Les textures visibles à l'intérieur des pastilles après la réaction sont illustrées sur la Figure 4.42 pour l'expérience NCP6. Dans la partie inférieure (I), on retrouve les gerbes des cristaux nanométriques, caractéristiques de la portlandite brute. La partie supérieure (III) montre des cubes micrométriques de fluorine, mais peut-être, également, des formes corrodées de la portlandite recristallisée. Dans la zone intermédiaire (II), les cubes de fluorine sont plus rares et en général incomplets, et ils coexistent avec de la portlandite. La multitude de petits cristaux allongés présents sur les images représente sans doute du KOH cristallisé au séchage.

Ces textures apportent deux informations :

- ❖ la fluorine est détectée très loin en profondeur dans les pastilles, au moins un millimètre en-dessous de sa surface, ce qui implique qu'elle ne forme pas une couche monominérale dépourvue de portlandite en surface des pastilles ; la réaction se propage de manière diffuse plutôt que le long d'une surface nette ;

- ❖ les zones supérieure et intermédiaire de la pastille, dans lesquelles la fluorine est visible, montrent aussi une microporosité importante (Figure 4.42), clairement liée à la transformation de la portlandite en fluorine ; cette microporosité est cruciale pour permettre le transfert diffusif du F et l'avancement de la réaction.

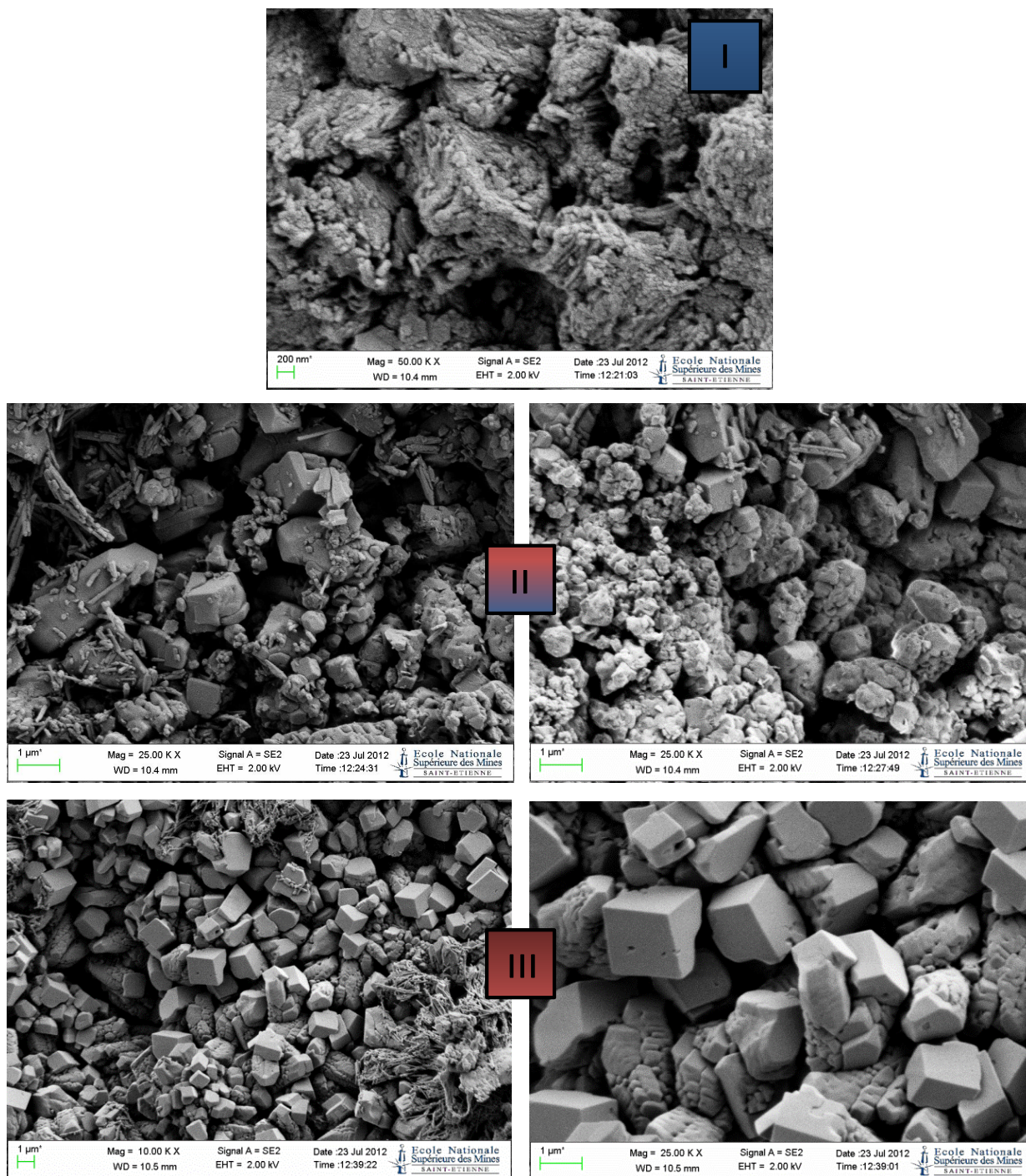


Figure 4.42 : Images MEB d'une tranche de pastille issue de NCP6 à 100 g/kg eau de KOH. (I), (II) et (III) représentent, respectivement les parties inférieure, intermédiaire et supérieure.

La surface exposée à la solution fluorée montre des textures différentes, illustrées sur la Figure 4.43 pour NCP3 (KOH à 10 g/kg) et Figure 4.44 pour NCP6 (KOH à 100 g/kg). Dans les deux cas, on observe une surface recouverte d'un tapis uniforme de cristaux très fins (nanométriques, de morphologie



difficile à préciser) sur lequel sont posées des formes cristallines composites de plus grande taille (microns) formant des ilots.

Dans le cas de l'expérience NCP3 (KOH 10g/kg), ces ilots de surface ont des formes de dendrites, dans lesquelles plusieurs cristaux coaxiaux se développent autour d'un germe commun, et se propagent un peu vers le haut et en auréole le long de la surface de la pastille (Figure 4.43).

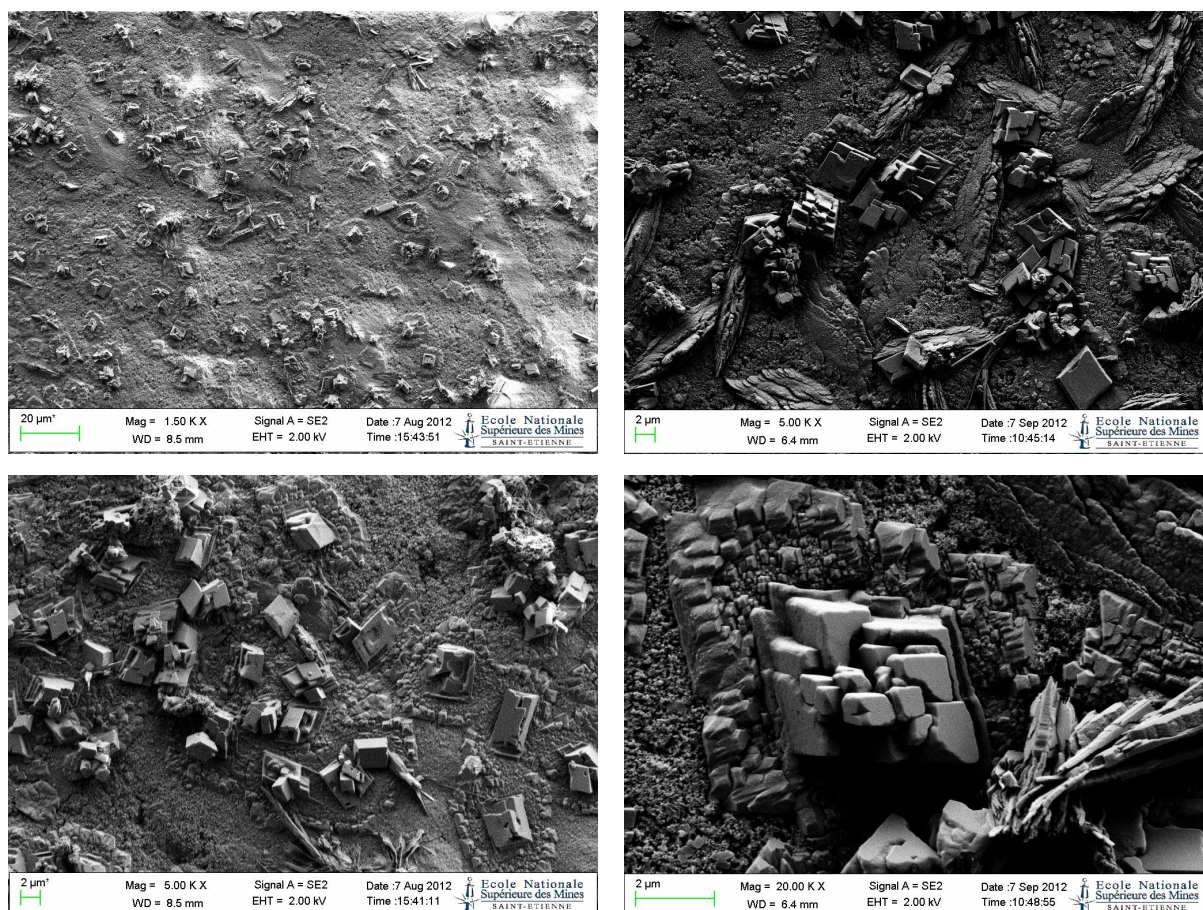


Figure 4.43 : Images MEB de la surface de la pastille NCP3 (solution fluorée à KOH 10 g/kg).

Dans NCP6 (KOH 100 g/kg) les formes cristallines visibles en surface sont majoritairement des octaèdres, creux ou incomplets, dont on voit le plus souvent une section triangulaire (Figure 4.44). Quelques cubes sont également visibles.

L'interprétation de ces textures est difficile, mais nous supposons que le tapis de nanocristaux représente les tous premiers germes de fluorine, formés



en très grand nombre, lorsque la portlandite est encore fraîche en surface et que la sursaturation en fluorine de la solution à son contact est maximale.

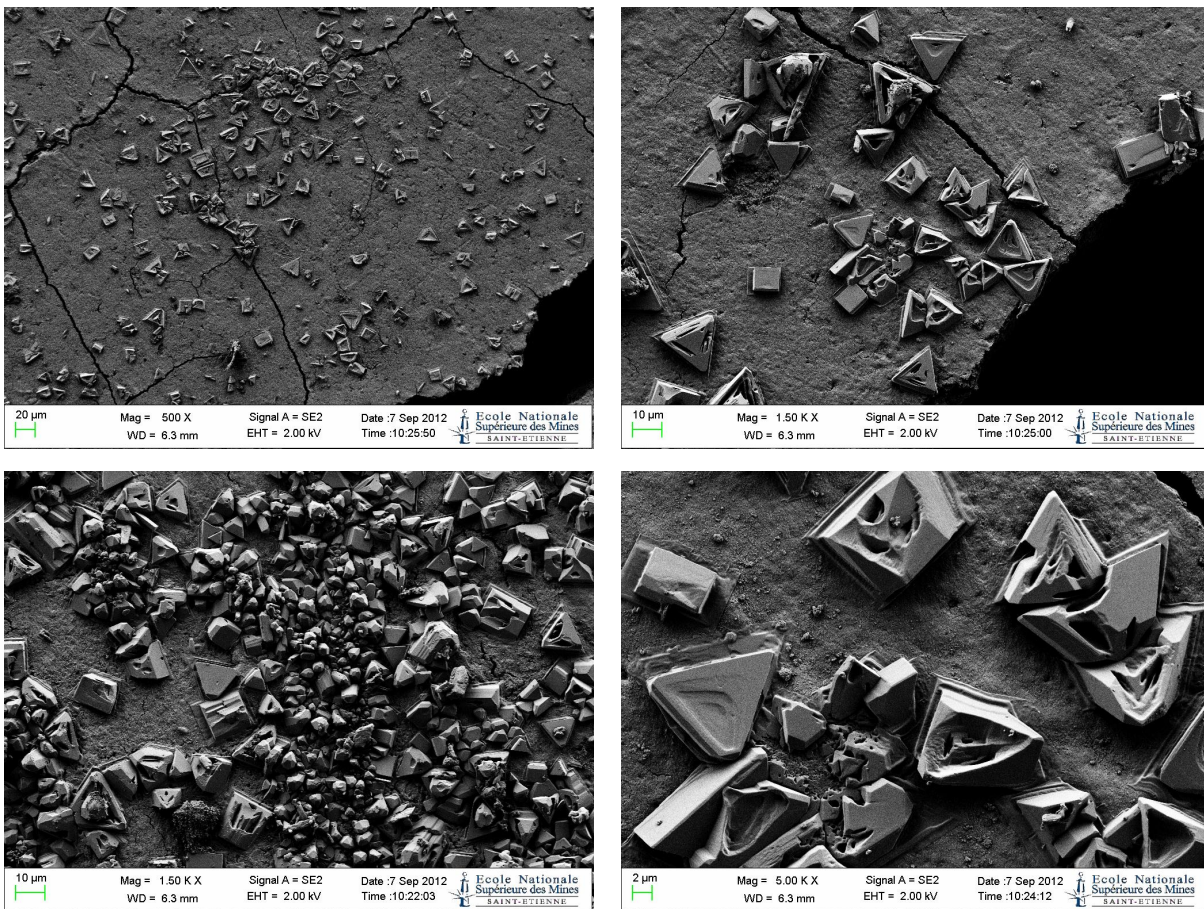


Figure 4.44 : Images MEB de la surface de la pastille NCP6 (solution fluorée à KOH 100 g/kg).

Les formes cristallines visibles dans les ilots sont de plus grande taille, le nombre de germes cristallins est cette fois très limité, et ces cristaux ont sans doute dû apparaître et croître dans des conditions de sursaturation en fluorine beaucoup moins violente, probablement plus tard dans l'évolution du système, lorsque la portlandite est épuisée à la surface. Comme il n'y a pratiquement pas de Ca dissous dans la solution, le fait que ces formes émergent (un peu) de la surface de la pastille suggère que leur croissance est alimentée par un (faible) flux diffusif de Ca en provenance de l'intérieur de la pastille, où la portlandite continue de se dissoudre. Nous n'avons pas d'interprétation à proposer pour les différences de morphologie des cristaux en ilots entre NCP3 et NCP6 (cubes dendritiques vs octaèdres creux).

#### 4.3.3. Enseignements tirés des expériences sur les pastilles

Dans les expériences conduites sans fluor, la concentration en KOH de la solution ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de dissolution de la portlandite. La dissolution est lente sur les pastilles, car la surface exposée à la solution est beaucoup plus petite que pour la portlandite en suspension. Pour cette dissolution, dont le mécanisme limitant est vraisemblablement la réaction de surface, une constante cinétique peut être évaluée, de l'ordre de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}$ . Les images MEB montrent néanmoins que dans les pastilles pressées une partie de la portlandite est recristallisée, et l'on ne peut pas sans risque considérer que la vitesse de dissolution mesurée sur pastille vaut également pour la portlandite en suspension.

Le rabattement du fluor par la portlandite en pastilles pressées est lent et très incomplet, l'équilibre étant loin d'être atteint après une semaine de réaction. La réaction démarre dans un régime relativement rapide, de courte durée, qui est influencé de manière indiscutable par la concentration en KOH de la solution. Le mécanisme limitant à ce stade pourrait être un transfert (de soluté ou de chaleur) puisque la vitesse de réaction s'effondre très rapidement.

La majeure partie de la réaction s'effectue ensuite selon un régime lent, à une vitesse pratiquement constante. Lors de ce deuxième régime, la cinétique de réaction ne peut pas être limitée par le transfert à travers la fluorine néoformée, dont l'épaisseur ne peut que croître au cours du temps. Elle pourrait par contre être limitée par dissolution de la portlandite, dont la vitesse de dissolution en l'absence de F (et sous forme de pastille) est du même ordre de grandeur.

En termes de géométrie, le phénomène dominant reste le remplacement, i.e. la fluorine occupe essentiellement le volume abandonné par la portlandite dissoute. Comme la fluorine est plus dense que la portlandite, la transformation (à Ca constant) génère une microporosité importante qui permet le transfert des réactifs et la poursuite de la réaction. Dans les pastilles, le remplacement se fait de manière assez diffuse, et non le long d'une surface bien nette séparant la portlandite intacte (au cœur) d'une fluorine monominérale (en couronne).

En termes de cinétique, l'ensemble des résultats obtenus sur les pastilles laisse peu d'espoir qu'un procédé basé sur la conversion de pellets soit viable.



## Chapitre 5 : Modélisation de la formation de $\text{CaF}_2$

---

Les expériences qui ont été réalisées ont conduit à une meilleure compréhension de la formation de la fluorine à partir de particules de portlandite. On est en présence d'une réaction fluide-solide qui conserve la même taille et la même morphologie que celles du solide de départ. Cette réaction est connue sous le terme de remplacement.

Cette réaction peut être modélisée en tenant en compte des mécanismes connus des réactions fluide-solide. Pour les réactions fluide-solide non catalytique deux modèles principaux sont proposées dans la littérature : le modèle de conversion progressive et le modèle à cœur rétrécissant.

Le modèle de conversion progressive considère que les réactifs rentrent dans la particule solide et que le solide commence à être converti de manière continue et progressive au cours du temps. La plupart des situations réelles ne peuvent pas être représentées par ce modèle. En revanche, le modèle à cœur rétrécissant est le modèle le plus adaptée à la plupart des réactions fluide-solide. Dans le cadre de ce travail, les résultats suggèrent que le mécanisme impliqué est de type « cœur rétrécissant ». Dans le modèle à cœur rétrécissant la réaction commence à la superficie de la particule. Au fur et à mesure que le front de réaction se déplace vers l'intérieur de la particule il laisse en amont une couche des produits inertes : les cendres. Dans le cas présent, les cendres sont constituées par la fluorine précipitée. En aval du front de réaction, il reste le cœur de la particule qui n'a pas encore réagi avec le fluide, mais qui rétrécit au cours du temps, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

A partir des expériences effectuées sur les pastilles de portlandite, on a pu vérifier que les couches proches de l'interface liquide-solide étaient constituées de fluorine, le « cœur » de la particule restant de la portlandite, Figure 4.42. C'est pour cette raison que le modèle proposé dans ce chapitre sera basé sur le modèle à cœur rétrécissant.

Dans le modèle à cœur rétrécissant trois types de régimes cinétiques peuvent être observés :



- ❖ Diffusion externe
- ❖ Régime chimique
- ❖ Diffusion interne

Tout d'abord ce chapitre aborde l'identification du mécanisme limitant présent, puis nous proposerons un modèle adapté à notre cas d'étude.

## 5.1. Identification du mécanisme présent

Sato [25] dans ses expériences a considéré que le mécanisme dominant la conversion était le remplacement minéral (pseudomorphisme). Pour pouvoir modéliser ce mécanisme il s'est basé sur le modèle à cœur rétrécissant. Les résultats l'ont amené à la conclusion que le mécanisme réactionnel présentait des limitations réactionnelles. Pareillement, nos résultats suggèrent un mécanisme de remplacement. Ce résultat a été confirmé par les observations des solides au MEB et par leur analyse granulométrique. Nous n'irons pas d'abord établir un modèle sophistiqué mais nous essaierons tout d'abord de comprendre quel mécanisme est limitant dans nos réactions, dans le cas du modèle à cœur rétrécissant. Nous validerons ensuite les hypothèses faites par identification des paramètres du modèle à l'aide de techniques de minimisation des erreurs quadratiques modèle/expérience. Nous essaierons ensuite de construire un modèle plus sophistiqué en utilisant le mécanisme limitant déterminé antérieurement.

Avant de démarrer l'analyse numérique des résultats, il faut préciser que nous ne considérerons que les expériences en mélange rapide qui ont eu un rendement inférieur à 100%. Cela-veut-dire que nous ne considérerons pas les expériences NC2 et NC6 pour cette analyse. Néanmoins, la discussion de ce sujet sera faite ultérieurement.

D'une manière intuitive comme les résultats expérimentaux d'analyse du fluorure nous montrent que la réaction est freinée après quelques minutes, la limitation de diffusion externe (concernant le film fluide) est exclue. Si cette limitation était présente nous pourrions observer son impact sur les variations des concentrations en fluorure depuis du début. Il reste deux autres types de

limitations, la limitation réactionnelle et la limitation dans la couche de fluorine (diffusion interne).

Nous nous sommes basés sur les équations (1.14) et (1.15) [28] pour établir les vitesses de réaction par particule ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$  de particule):

$$r_{\text{cinétique}} = - \frac{3k_c ([F^-]_{\text{ext}} - [F^-]_{\text{eq}}) (1 - X_{\text{port}})^{2/3}}{r_0} \quad (5.1)$$

$$r_{\text{interne}} = \frac{3D_{F,\text{couche}} ([F^-]_{\text{ext}} - [F^-]_{\text{eq}})}{r_0^2} \frac{(1 - X_{\text{port}})^{1/3}}{1 - (1 - X_{\text{port}})^{1/3}} \quad (5.2)$$

Pour le cas où la limitation est réactionnelle, nous considérons que la concentration dans le front de réaction est égale à celle de la solution extérieure. De la même manière, pour le cas où nous sommes en régime de diffusion interne, nous considérons que la réaction est très rapide et que l'équilibre avec la fluorine est instantané. Dans les deux cas, nous ne considérons aucune limitation diffusionnelle.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes. Nous pouvons faire l'hypothèse que la limitation observée est due à une diffusion dans la couche de fluorine, car c'est cette courbe qui se rapproche le plus de la courbe expérimentale. Pour obtenir ces trajectoires simulées nous avons « optimisé » les valeurs de  $D_e$  et  $k_c$  avec l'outil *Solver* d'*Excel* et la méthode de moindres carrés. Pour cela, nous avons considéré que les particules possédaient un rayon de  $5 \mu\text{m}$  et nous avons déterminé le nombre des particules existantes dans le réacteur à partir de l'expression (5.3). Aussi, nous n'avons pas considéré que la diffusivité effective diminue avec l'avancement de la réaction car nous n'avons évalué, ni la porosité du solide ni la tortuosité des pores.

$$N_{\text{part}} = \frac{3V_{\text{m,part}} n_{\text{port}}}{4\pi r_0^3} \quad (5.3)$$

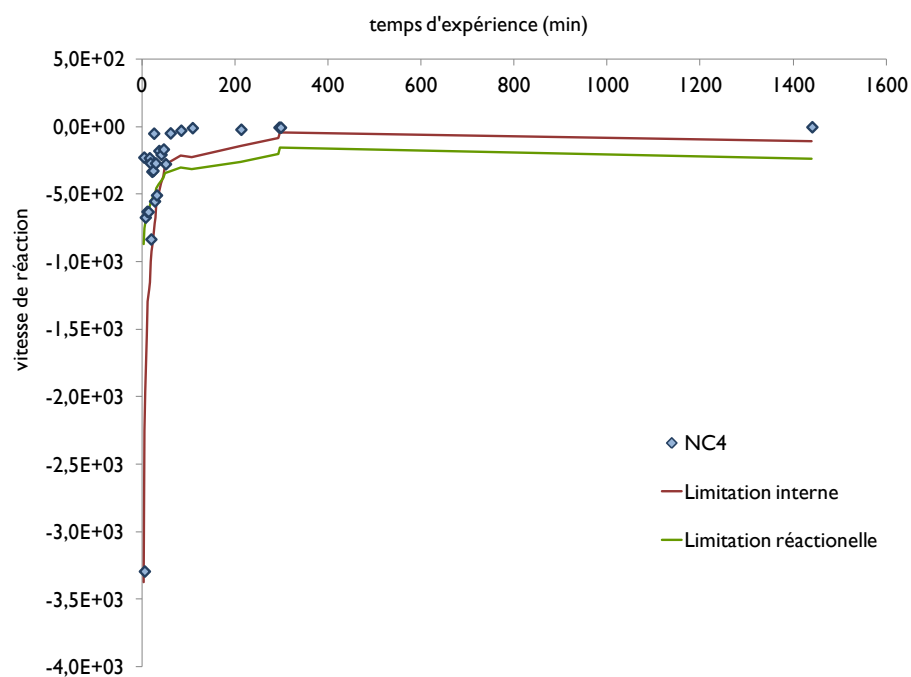


Figure 5.1 : Comparaison entre les courbes théoriques et la courbe expérimental NC4 pour les vitesses de réaction. Mise en évidence du mécanisme limitant.

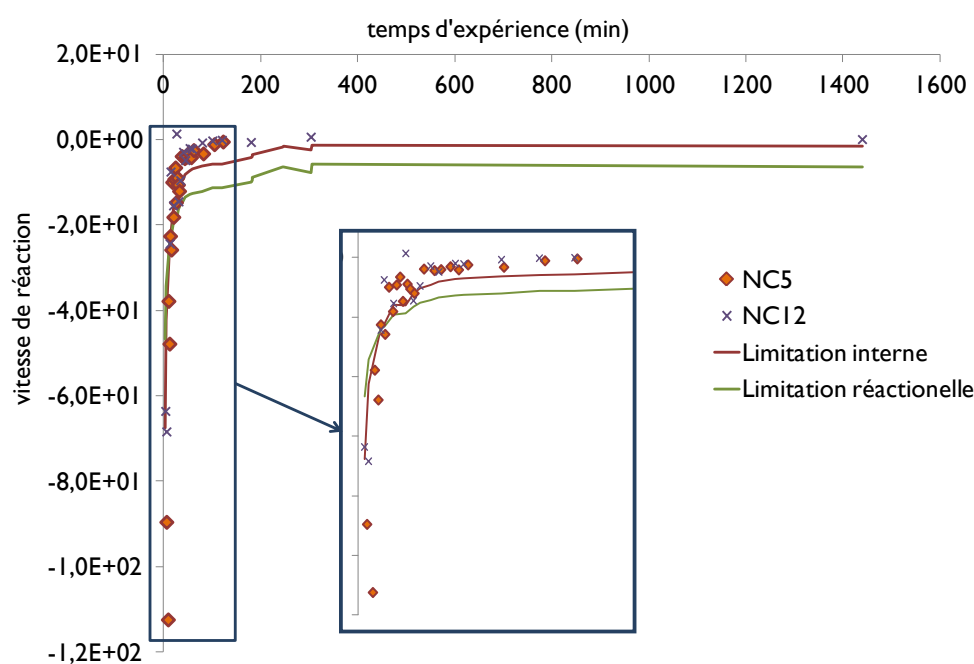


Figure 5.2 : Comparaison entre les courbes théoriques et les courbes expérimentaux NC5 et NC12 pour les vitesses de réaction. Mise en évidence du mécanisme limitant.

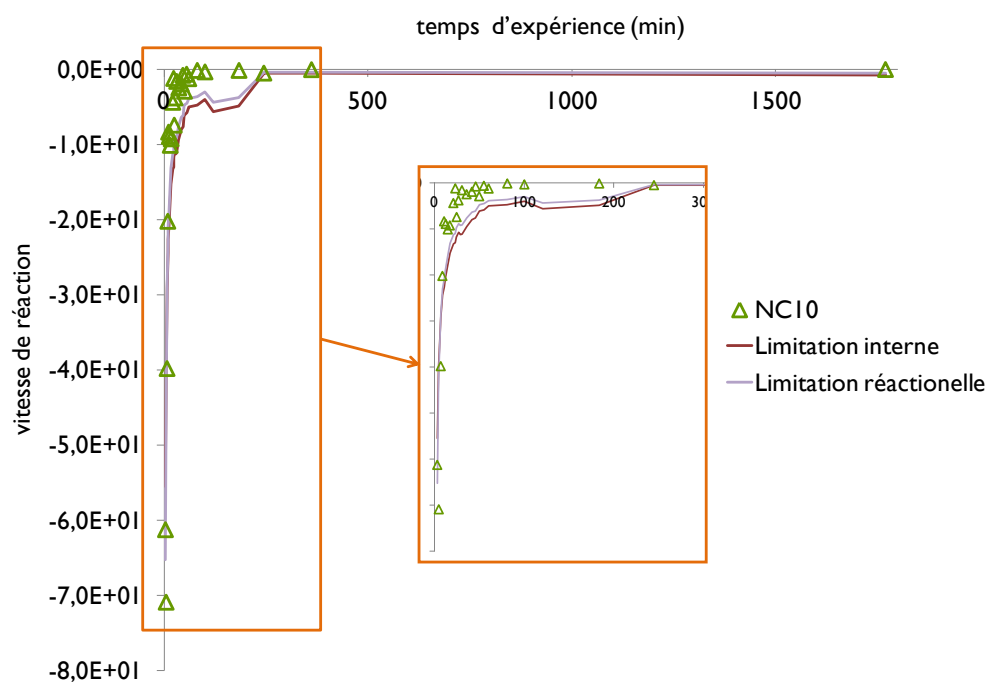


Figure 5.3 : Comparaison entre les courbes théoriques et la courbe expérimental NC10 pour les vitesses de réaction. Mise en évidence du mécanisme limitant.

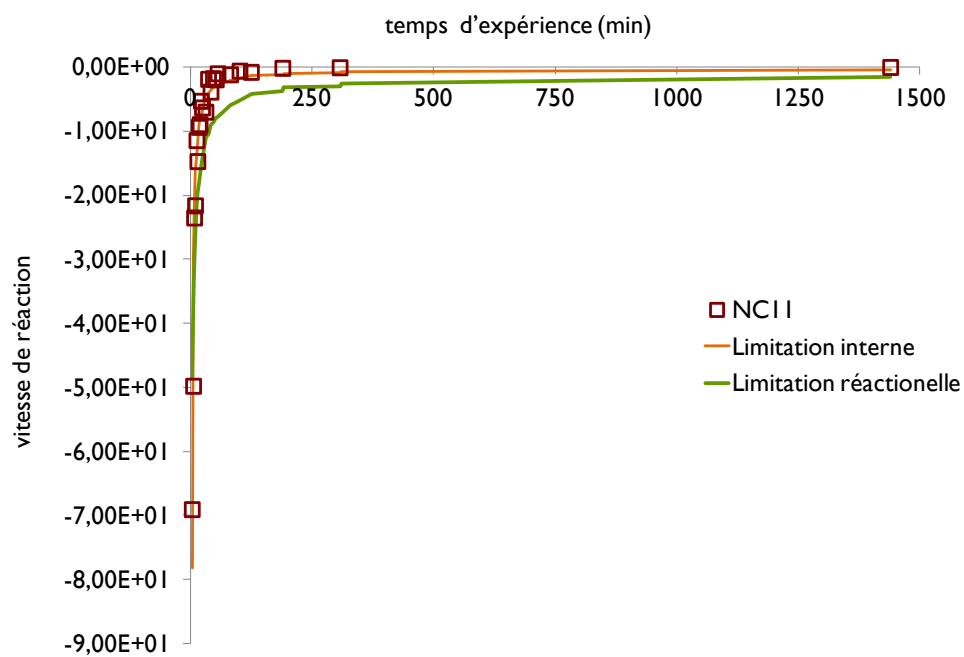


Figure 5.4 : Comparaison entre les courbes théoriques et la courbe expérimentale NC11 pour les vitesses de réaction. Mise en évidence du mécanisme limitant.

Tableau 5.1 : Valeurs obtenues pour les constantes cinétiques et diffusionelles.

|                 | $k_p$ (m.s <sup>-1</sup> ) | $D_e$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|----------------------------|--|
| <b>NC4</b>      | $3,64 \times 10^{-5}$      | $3,60 \times 10^{-10}$                   |
| <b>NC5/NC12</b> | $6,51 \times 10^{-6}$      | $9,55 \times 10^{-11}$                   |
| <b>NC10</b>     | $3,00 \times 10^{-6}$      | $7,73 \times 10^{-13}$                   |
| <b>NC11</b>     | $2,21 \times 10^{-5}$      | $1,58 \times 10^{-10}$                   |

La limitation interne du fluorure n'est pas étonnante car nous avons des indices en faveur de ce processus dans nos résultats. Par exemple, pour les expériences NC4 et NC5 l'écart à l'équilibre par rapport à la fluorine était encore très élevés alors que la réaction était ralentie après quelques minutes.

La méthode utilisée pour déterminer les courbes théoriques de la vitesse de réaction n'est pas la méthode la plus précise, comme nous pouvons aussi vérifier par les valeurs obtenues dans le Tableau 5.1. Nous n'avons pas utilisé cette méthode pour construire un modèle fin mais pour identifier le mécanisme limitant présent dans nos réactions. Il est évident que les valeurs obtenues pour les constantes déterminées sont dépendants des points expérimentaux car nous avons utilisé la valeur de la concentration de fluorure en solution analysées.

## 5.2. Proposition d'un modèle

Le mécanisme limitant identifié n'est pas étonnant, surtout dans les domaines riches en fluorure. Aussi les expériences réalisées avec les pastilles nous ont conduits à la proposition de ce mécanisme, bien que la configuration géométrique du système solide/fluide soit très différente des grains utilisées dans les expériences de mélange rapide. Il semble qu'à partir d'une certaine épaisseur de fluorine, la réaction soit freinée par une limitation diffusionelle croissante. Pour préciser ce comportement cinétique et disposer d'un modèle plus pratique quant à son utilisation future, nous avons essayé de modéliser plus finement la réaction et de procéder à l'identification paramétrique de ses paramètres avec *Matlab*. Nous avons considéré l'équation (5.2) pour déterminer

la vitesse de réaction. Dans un premier temps, ainsi que cela est généralement admis, nous avons supposé que la diffusivité du fluorure dans la couche de fluorine (diffusivité effective) était constante. Nous avons alors déterminé la valeur du coefficient global de diffusion à partir de l'ajustement au modèle des points expérimentaux.

Le modèle établi détermine l'évolution temporelle de la concentration de fluorure en solution, qui sera comparée aux résultats expérimentaux. D'abord, l'équation (5.4) permet d'obtenir la quantité de portlandite consommée par chaque particule puis à chaque instant, nous pouvons déterminer la quantité de portlandite résiduelle dans la particule et dans la solution. Pour effectuer le calcul, nous avons besoin de connaître le nombre des particules de portlandite ainsi que leur rayon initial. Ces deux paramètres sont liés par l'équation (5.3). Le rayon initial des particules sera optimisé à partir de la minimisation d'un critère quadratique d'erreur entre les données expérimentales et les données simulées en utilisant l'équation (5.3). Deux autres paramètres sont optimisés par le programme :  $D_{F^-}$  et  $N_{part}$  présentes respectivement sur les équations (5.2) et (5.3). Au cours du temps le rayon du cœur de la particule est déterminé à l'aide d'une équation basée sur l'équation (5.3) après avoir déterminé la quantité de portlandite restant dans la particule, équation (5.5).

$$dn_{part-port,cons} = \frac{3D_{F,couche} ([F^-]_{ext} - [F^-]_{eq})}{r_0^2} \frac{(1 - X_{port})^{1/3}}{1 - (1 - X_{port})^{1/3}} dt \quad (5.4)$$

$$r_c = \sqrt[3]{\frac{3V_{m,port} n_{port,part}}{4\pi}} \quad (5.5)$$

Connaissant la quantité de portlandite qui a réagi avec le fluor nous pouvons déterminer la quantité de fluorure dissoute consommée et nous sommes en mesure de déterminer sa concentration résiduelle.

### 5.2.1. Comparaison entre le modèle et les expériences effectués

Dans un premier temps, nous allons comparer les résultats obtenus par le modèle et ceux des expériences de mélange rapide en excès de portlandite. Il faut remarquer que ce cas s'approche plus des conditions choisies par Comurhex pour la mise en œuvre du procédé.

Nous pouvons vérifier par les Figure 5.5 et Figure 5.6 que le programme conçu permet d'obtenir des courbes théoriques très bien ajustées aux valeurs expérimentales pour les expériences en excès de portlandite. Dans la Figure 5.5 la concentration finale en fluorure déterminée par le modèle est parfaitement la même que celle obtenue lors des expériences. Ce résultat est normal puisque que dans l'expérience NC10 nous sommes arrivés à l'équilibre entre les deux solides. Par contre, nous n'avons pas le même résultat dans le cas de l'expérience NC11. En fin d'expérience nous ne sommes encore pas à l'équilibre avec les deux solides même si la courbe théorique essaie de le rejoindre. De toute manière, il est remarquable que la courbe théorique de la Figure 5.6 montre qu'à la fin du temps d'expérience il y a encore consommation de fluorure. Même si cette dernière est faible il est probable que l'équilibre puisse être atteint après un temps suffisant.

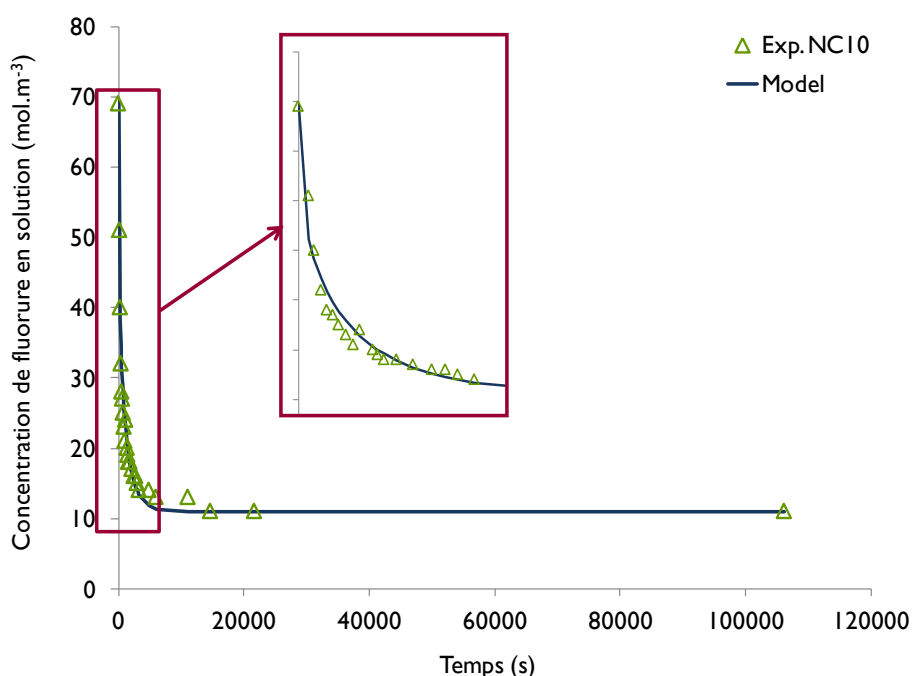


Figure 5.5 : Comparaison entre les concentrations de fluorure en solution obtenues par le modèle et les analyses de l'expérience NC10.

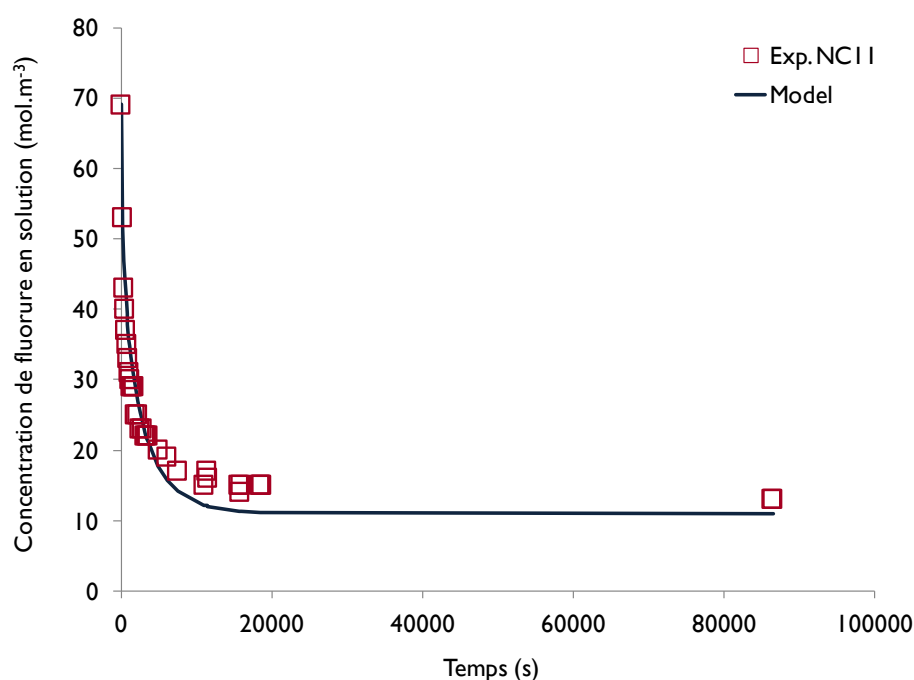


Figure 5.6 : Comparaison entre les concentrations de fluorure en solution obtenus par le modèle et les analyses de l'expérience NC11.

L'optimisation des paramètres nous a fourni des valeurs assez proches de la diffusivité du fluorure dans les deux cas, ce qui plaide en faveur de la validité physique du modèle. Ces valeurs sont plus basses que la diffusivité du fluorure en dilution infinie à 25°C,  $1,46 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [46]. Cette différence était attendue car elle résulte de la nature du milieu réactionnel dont la forte concentration en KOH agit sur la mobilité des ions. Il est aussi probable que les caractéristiques de résistance au transfert de matière de la couche de fluorine changent. Parallèlement, les valeurs déterminées pour le nombre des particules restent cohérentes avec ce qui était attendu. Comme l'expérience NC10 engage plus de portlandite, il est normal que le nombre des particules soit supérieur à celui obtenu pour NC11. Les rayons initiaux des particules de portlandite estimés sont cohérents car selon les analyses effectuées au laboratoire nous attendons entre  $2 \times 10^{-6}$  et  $10 \times 10^{-6} \text{ m}$ .



Tableau 5.2 : Valeurs obtenues par identification paramétrique pour les paramètres du modèle cinétique de la réaction particulaire

|  | NC10                   | NC11                   |
|--|------------------------|------------------------|
| [F] initiale (mol.m <sup>-3</sup> )      | 69,3                   | 69,3                   |
| $\eta_{\text{portlandite}}$ (mol)        | 0,052                  | 0,039                  |
| $r_0$ (m)                                | $1,18 \times 10^{-5}$  | $1,12 \times 10^{-5}$  |
| $N_{\text{particules}}$                  | $2,39 \times 10^8$     | $2,06 \times 10^8$     |
| $D_F$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) | $1,75 \times 10^{-12}$ | $1,28 \times 10^{-12}$ |

L'évolution de la taille de particules modélisées est cohérente avec ce que nous attendions, comme le montre la Figure 5.7. Pour le cas NC10 l'évolution aux premiers instants semble plus rapide que pour NC11 et le rayon final de la particule est supérieur à celui de NC11. Ces différences sont dues à la quantité de portlandite mise en suspension (supérieure pour NC10) et conséquemment au nombre des particules disponibles au sein de la suspension.

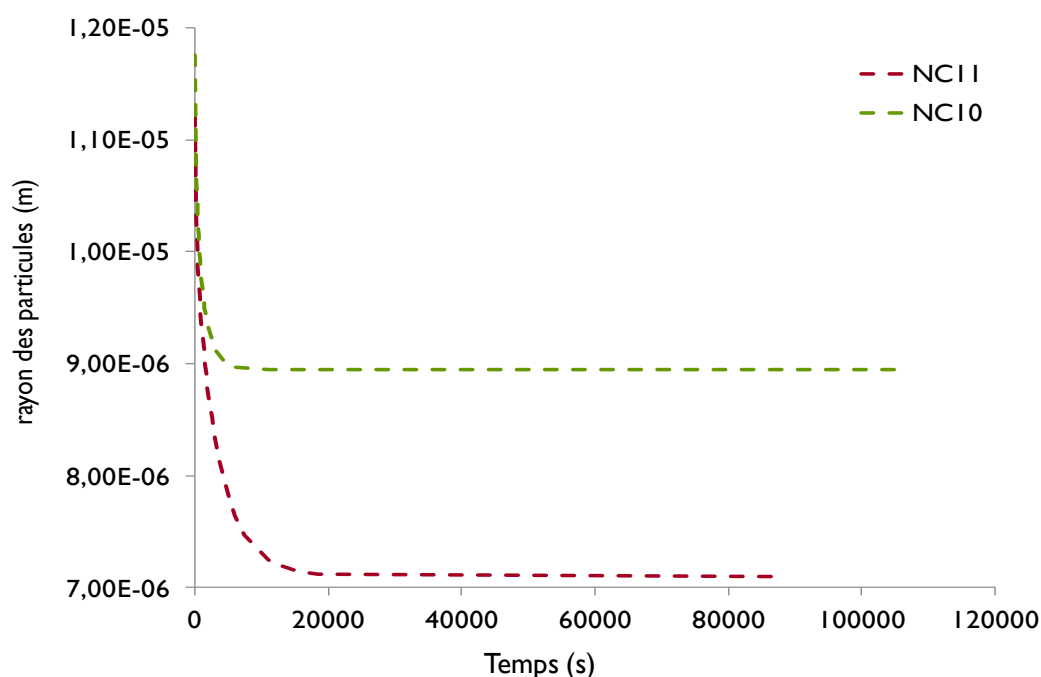


Figure 5.7 : Trajectoires simulées de l'évolution du rayon des particules au cours des expériences NC10 et NC11.

Pour les cas où nous sommes en excès de fluorure, le programme de résolution numérique n'arrive pas à converger car il ne permet pas de représenter le régime permanent final de la concentration en fluor. Ainsi que le suggéraient plusieurs résultats précédents nous avons envisagé la possibilité qu'une part de la portlandite pourrait avoir sédimenté juste avant la mise en route de l'agitation. Ainsi, nous avons déterminé par un calcul « inverse », la quantité de portlandite qui aurait été réellement disponible en solution et aurait conduit à la valeur finale de fluorure mesurée expérimentalement. En considérant que les évolutions expérimentales de la concentration de fluorure rabattu étaient correctes, nous avons déterminé la quantité de portlandite responsable du rabattement. Nous avons ensuite relancé le programme d'identification avec ces valeurs de portlandite recalculées. Les résultats représentés sur les Figure 5.8 à Figure 5.10 ont ainsi été obtenus.

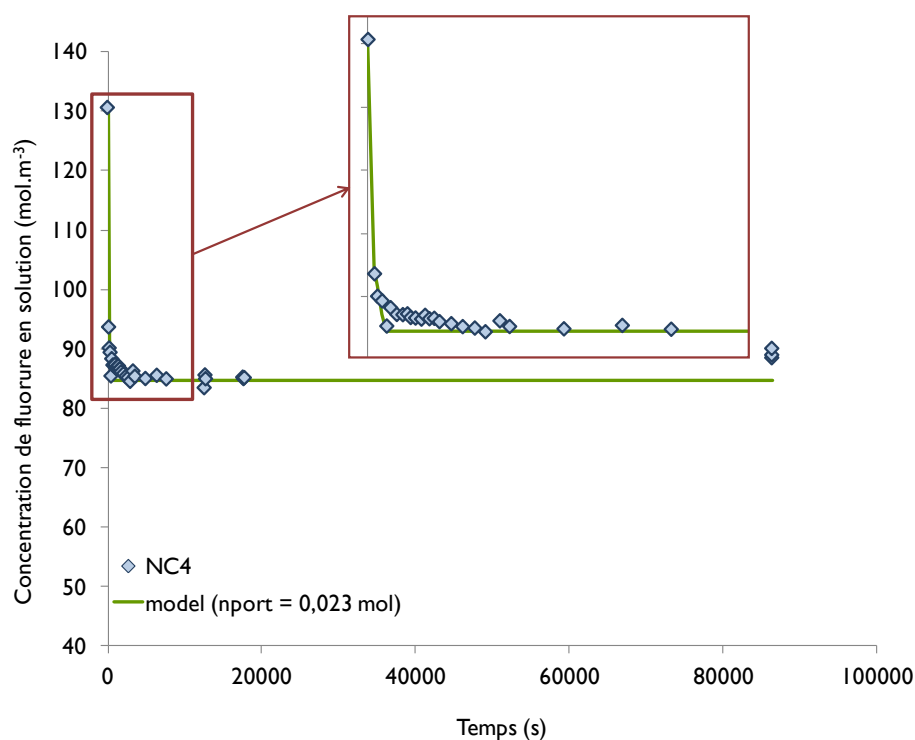


Figure 5.8 : Concentration de fluorure au cours de l'expérience NC4 et comparaison avec les valeurs obtenues par le modèle en considérant que la quantité de portlandite effectivement disponible était de 0,023 moles à la place de 0,035 moles.

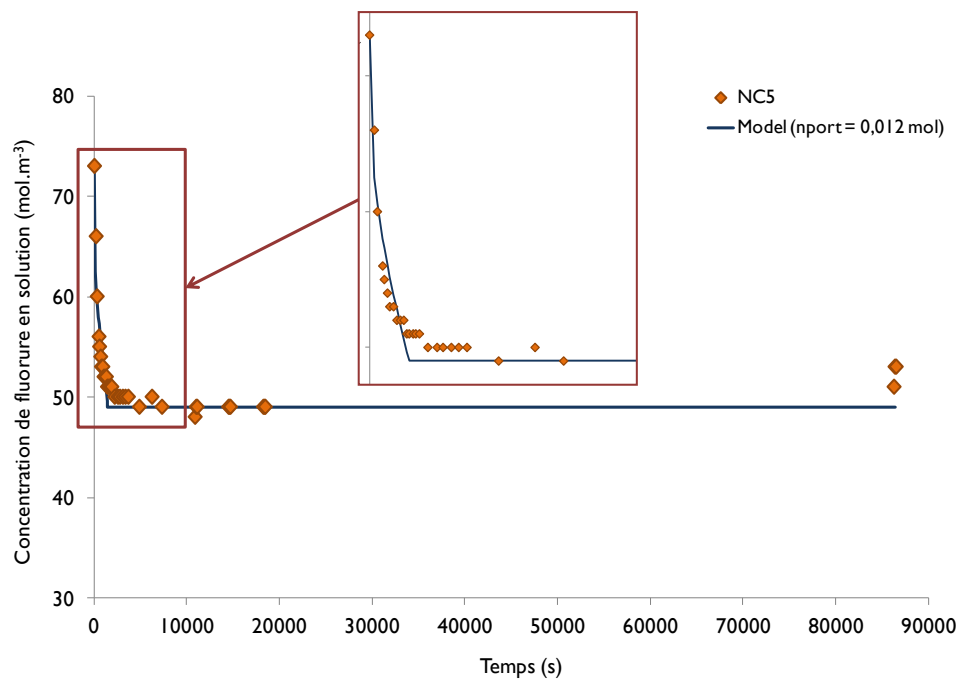


Figure 5.9 : Concentration de fluorure au cours de l'expérience NC5 et comparaison avec les valeurs obtenues par le modèle en considérant que la portlandite disponible était de 0,012 mol à la place de 0,017 mol.

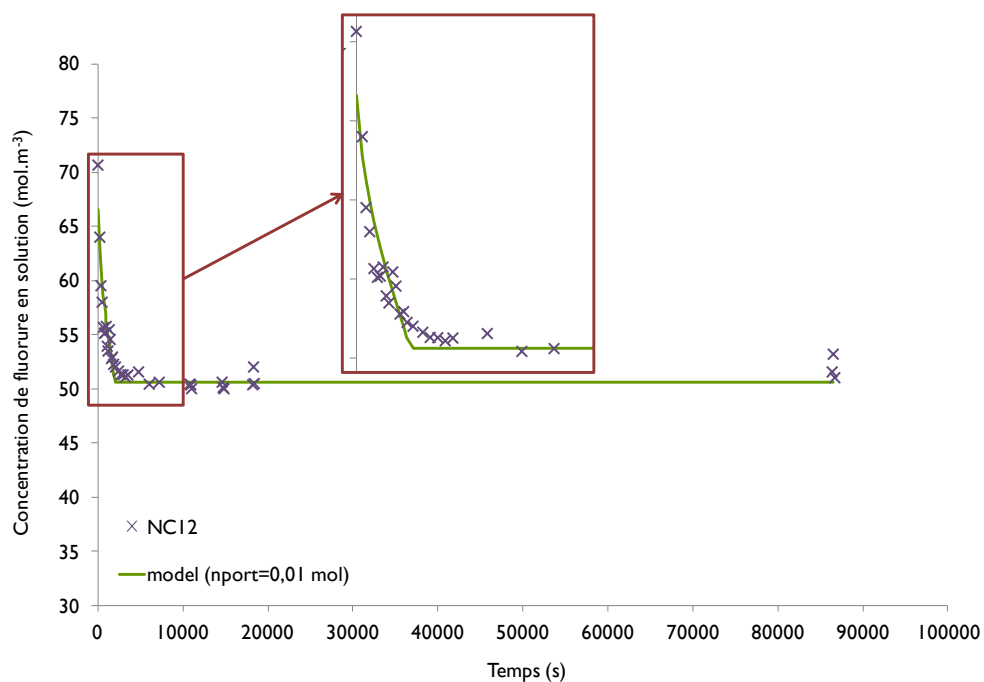


Figure 5.10 : Concentration de fluorure au cours de l'expérience NC12 et comparaison avec les valeurs obtenus par le modèle en considérant que la portlandite disponible était 0,010 mol à la place de 0,017 mol.

A vu de ces résultats, nous pouvons penser qu'une part de la portlandite en suspension a sédimenté quelque part dans le réacteur car les résultats de l'optimisation obtenus après correction de la quantité de portlandite initiale hypothétique dans le modèle sont très satisfaisants. Nous supposons que de la portlandite a sédimenté quelque part dans le réacteur (probablement au fond) juste avant la mise en route de l'agitation. Nous n'avons pris connaissance de la difficulté à remettre la portlandite en suspension après rupture de l'agitation qu'après les campagnes expérimentales. Cette propriété de la suspension de portlandite nous a été indiquée par un spécialiste industriel.

Les valeurs estimées pour les paramètres à optimiser (Tableau 5.3) rendent finalement notre modèle très satisfaisant. Sauf pour l'expérience NC12 les valeurs simulées sont cohérentes avec les valeurs déterminées précédemment. En gros, le modèle conduit à estimer un rayon initial moyen des particules égal à 10  $\mu\text{m}$  et une diffusivité effective de  $1,73 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Tableau 5.3 : Valeurs estimées des paramètres à ajuster à partir du modèle établi en utilisant la quantité de portlandite réajustée ( $n_{\text{port déterminée}}$ ).

|  | NC4                    | NC5                    | NC12                   |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>C<sub>F</sub> initiale (mol.m<sup>-3</sup>)</b>   | 130,6                  | 73                     | 70,6                   |
| <b><math>n_{\text{port pesée}}</math> (mol)</b>      | 0,035                  | 0,017                  | 0,017                  |
| <b><math>n_{\text{port déterminée}}</math> (mol)</b> | 0,023                  | 0,012                  | 0,010                  |
| <b><math>r_0</math> (m)</b>                          | $9,14 \times 10^{-6}$  | $8,075 \times 10^{-6}$ | $4,17 \times 10^{-6}$  |
| <b>N</b>   | $2,25 \times 10^8$     | $1,34 \times 10^8$     | $9,97 \times 10^8$     |
| <b>D<sub>F</sub> (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>  | $2,20 \times 10^{-12}$ | $1,72 \times 10^{-12}$ | $3,10 \times 10^{-13}$ |

La valeur de la diffusivité semble très inférieure à celle qui est publiée dans la littérature ( $1,46 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [46]). Nous savons que la diffusivité effective dans la couche de fluorine dépend normalement de la porosité du milieu et de sa tortuosité comme l'exprime l'équation (5.6) [47]. La porosité de la couche formée peut être considérée constante et être supposée résulter de la différence entre le volume molaire de la portlandite et de la fluorine. Le calcul de celle-ci donne une valeur de 0,4. La tortuosité des pores a normalement des valeurs comprises entre 2 et 7. Si nous prenons la valeur de diffusivité trouvée dans la littérature et que nous appliquons à l'équation (5.6) nous obtenons une

diffusivité entre  $2,922 \times 10^{-10}$  et  $8,34 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Les valeurs obtenues optimisation sont encore plus basses que les valeurs prévues, bien que le milieu réactionnel soit un électrolyte fort ce qui rend la mobilité des ions est plus difficile.

$$D_{e,F^-} = \frac{\phi}{\tau_p} D_{F^-} \quad (5.6)$$

### 5.3. Conclusions

Nous pouvons affirmer que les résultats du modèle à cœur rétrécissant avec limitation diffusionnelle dans la couche de fluorine proposé ici sont cohérents avec les résultats et les discussions qui ont été faites précédemment. D'une part, quand l'expérience semble «réussie» (c'est-à-dire lorsque la concentration de fluorure en solution attendu est atteinte) nous obtenons des valeurs cohérentes de diffusivité des solutions à 100g/kg H<sub>2</sub>O en KOH de l'ordre de  $1,73 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et 10  $\mu\text{m}$  pour la taille des particules initiales. D'autre part, quand la concentration finale en fluorure n'est pas conforme à celle attendue, nous avons montré qu'il est possible de redonner une cohérence aux calculs en évaluant la quantité de portlandite qui aurait sédimenté et, ainsi, échappé au contact avec les fluorures. Nous avons pu ainsi redonner une cohérence au modèle de la réaction, y compris dans le cas où les expériences semblaient avoir échoué.

D'un point de vue industriel, il apparait donc que la remise en suspension de la portlandite lors d'un arrêt d'agitation sera un facteur crucial pour le bon fonctionnement de la réaction. Nous pensons que ce problème peut être déterminant au niveau industriel, du fait des grandes quantités de réactifs et de produits à manipuler.

De toute manière, nous ne sommes pas certains qu'il y aura la même limitation dans le réacteur à lit fluidisé industriel, les conditions opératoires étant différentes de celles du batch effectué au laboratoire. Comme dans le cas de Sato [25] en lit fixe, bien que le solide converti soit de la calcite, les résultats ont conduit à proposer une limitation réactionnelle. Nous ne sommes pas en

mesure d'affirmer que le mécanisme limitant dans les réacteurs de Comurhex sera le même que pour Sato, pas plus que pour nos expériences effectuées en batch. De ce fait, et en perspective d'une industrialisation du procédé, nous conseillons à identifier d'abord la limitation mise en jeu avant de concevoir un modèle dynamique capable de prédire l'évolution de la concentration de fluorure en sortie du réacteur.



## Chapitre 6 : Essais réalisés sur le mini-pilote à lit fluidisé

---

Avant de commencer les essais sur la réaction proprement dite, nous avons testé le MPLF avec des grains calibrés de calcite dans l'eau. Deux familles de grains ont été testées. Les grains de taille calibrée à 20  $\mu\text{m}$  et les grains de taille comprise entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ . Pour ces essais préliminaires, l'installation a été mise en route sans la boucle de recirculation, mais avec toutes les pompes d'injection en marche avec les débits respectifs nominaux. Ainsi, pour les grains de 20  $\mu\text{m}$ , le lit s'est fluidisé mais les particules ont été entraînées par le liquide. Le test effectué avec des particules de plus grande taille s'est heurté à une autre difficulté : il s'est avéré difficile de faire monter les particules dans les tuyaux car le débit de la pompe qui faisait circuler la calcite n'était pas assez puissante pour transporter les grains.

Suite à ces tests, les travaux en lit fluidisé ont débuté par un retour vers la théorie de la fluidisation, à partir de laquelle des calculs théoriques de vitesse maximale (envolement) et minimale de fluidisation ont été effectués. Ensuite, les expériences ont été reprises en utilisant cette fois les conditions préconisées par Comurhex, c'est-à-dire avec les réactifs et les concentrations pressenties pour le procédé. Les difficultés liées à l'envolement de la charge minérale ont persisté.

Ce chapitre rend compte du travail de recherche exploratoire et de nos tentatives pour réinterpréter les résultats obtenus antérieurement lors des campagnes expérimentales de Comurhex, ainsi que d'une recherche bibliographique pour comprendre les principes du réacteur à lit fluidisé.

### 6.1. Réacteur à lit fluidisé

Les réacteurs à lit fluidisé sont très répandus dans l'industrie chimique, car ils sont très adaptés à la production de plusieurs produits organiques et inorganiques. Plus récemment, ce type de réacteur a été développé pour le



traitement de l'eau potables et des effluents industriels, notamment pour l'élimination de fluor et phosphate.

#### **6.1.1. Caractéristiques des réacteurs à lit fluidisé**

Aujourd'hui au niveau industriel on peut trouver plusieurs procédés qui utilisent le réacteur à lit fluidisé. Il est utilisé pour le craquage d'hydrocarbures (FCC), l'agglomération des particules, la mise en œuvre de réactions catalytiques solide/gaz ou solide/liquide, etc.

L'utilisation de ce type réacteur est largement pratiquée en plusieurs domaines, car ce type de procédé présente de nombreux avantages. Le comportement fluide du réacteur permet un mélange et un brassage des particules, maximisant ainsi l'accessibilité de la surface externe des particules, dans de bien meilleures conditions qu'en lit fixe : le brassage facilite les phénomènes de transferts de matière et/ou chaleur. Pour cela, le mélange au sein du lit est rapide, l'homogénéisation en concentration et température est très performante. Également, les lits fluidisés sont peu sensibles aux changements rapides de température, de ce fait les emballements thermiques de réactions sont plus faciles à éviter dans ce type de réacteur.

Toutefois, le réacteur à lit fluidisé a aussi ses inconvénients. Malgré l'état fluidisé qui permet un bon mélange et brassage des particules, la brisure et l'attrition entre les particules sont fréquentes et peuvent dégrader la qualité granulométrique des produits. Également, l'état fluidisé entraîne des chocs entre les particules et les parois/accessoires (agitateur, échangeur interne, ...) du réacteur, exposant ce type de réacteurs à une usure importante.

#### **6.12. Précipitation en réacteur à lit fluidisé**

La technologie de la précipitation est très courante dans l'industrie chimique. Depuis la fabrication de poudres, jusqu'au traitement d'eaux potables et aux réactions hétérogènes, etc, et il est évident qu'un suivi de la qualité des produits obtenus avec cette technologie est essentiel.

Alors que les industries sont devenues plus concernées par les problèmes écologiques, en plus des contraintes économiques, le procédé de précipitation « classique » n'est pas toujours avantageux. La technique de fluidisation permet la réduction des déchets solides et la possibilité, le cas échéant, du recyclage des

produits obtenus, soit dans le procédé en aval soit comme matière première. Cette technologie permet aussi d'obtenir un produit de qualité supérieure à celui obtenu dans un réacteur du type batch utilisé pour la précipitation « classique ».

Un réacteur de précipitation à lit fluidisé est composé d'une partie cylindrique surmontée éventuellement d'un ou de plusieurs décanteurs, Figure 6.1. en plus des avantages cités plus haut, cette configuration permet de mettre en place plusieurs opérations dans un seul réacteur : mélange, réaction, précipitation, fluidisation, classification, sédimentation et décantation [48].

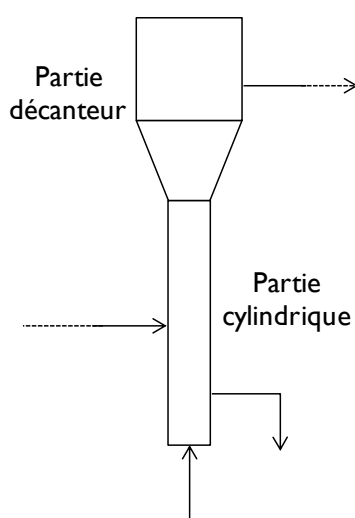


Figure 6.1: Possible configuration d'un réacteur de précipitation à lit fluidisé

La précipitation par fluidisation est effectuée de la même façon que sur les réacteurs à lit fluidisé conventionnels. Dans le cas présent, cette précipitation a lieu en mode semi-continu : le réacteur est vidangé lorsqu'un niveau suffisant de conversion est atteint. Il n'y a donc pas de fonctionnement en régime permanent, ce qui complique largement l'exploitation de l'équipement. La masse de lit de particules cristallisées augmente avec le temps du fait de la formation de solide, en revanche un lit fluidisé utilisé en réaction hétérogène conserve normalement une masse constante du lit de particules.

Plusieurs applications ont été rapportées sur ce type de réacteur. Par exemple, la précipitation des peroxydes d'uranium ( $\text{UO}_3$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) à partir d'une solution que contient de l'uranium [49], l'élimination des phosphates des

effluents [15], [50–52] avec valorisation des produits [53], l'élimination des fluorures des eaux résiduels [20], [15], [19], [50], [51] avec récupération des produits [10]. Des études sur l'hydrodynamique des lits fluidisés ont aussi été réalisés par simulation par CFD en particulier (mécanique des fluides numérique) [54], [55].

## 6.2. Notions générales sur la fluidisation

La fluidisation consiste à faire percoler une phase fluide à travers un lit de particules. L'état fluidisé est atteint quand les forces de frottement fluide/particule compensent le poids apparent du lit, à cet instant la suspension (particules + fluide) se trouve dans un état semblable à celui des fluides [56]. Par exemple, le lit peut s'écouler sous l'effet d'une différence de pression ou de niveau. Si on incline la surface de la suspension elle reste horizontale et si on plonge un objet, aucune résistance mécanique ne s'oppose, etc. [56], [57]

### 6.2.1. Le phénomène de fluidisation

On considère un lit de particules traversé par un courant de fluide ascendant. Lorsque le débit de ce courant augmente, le lit reste immobile si les forces de pression ne sont pas suffisantes (i.e. si les forces de traînée restent inférieures au poids apparent du lit). On est alors en présence d'un lit fixe ; dans ce cas, la perte de charge peut être décrite par l'équation de Darcy, elle est proportionnelle au débit si l'écoulement reste en régime laminaire. Au delà d'un certain débit, les particules perdent leur poids apparent car celui-ci est compensé par les forces de traînée s'exerçant sur les particules. Le lit n'est plus immobile car les particules sont « en apesanteur ». L'état de fluidisation commence à partir du moment où un débit minimal est dépassé, ce débit étant celui où les forces de frottement visqueux exercées par le fluide sur les particules égalisent le poids des particules (après déduction de la poussée d'Archimède.) Ce débit correspond à une vitesse en fût vide désignée par vitesse minimale de fluidisation ( $u_{mf}$ ), Figure 6.2.

Le lit de particules reste fluidisé sur une large plage de débit. Dans cet état les pertes de charge du lit sont indépendantes du débit puisque le poids

apparent total du lit, constant, est compensé par les forces de pression . Chaque augmentation de débit de fluide se traduit alors par une expansion du lit, c'est à dire une augmentation du vide interstitiel (souvent appelé degré de vide), permettant aux pertes de charge de rester constantes.

Lorsque la vitesse de fluidisation dépasse le poids apparent du lit, les particules sont entraînées avec le courant de fluide. On peut alors écrire que le degré de vide atteint sa valeur limite de 1 (i.e. les particules deviennent totalement indépendantes les unes des autres.) La vitesse limite ( $u_{lim}$ ) à partir de laquelle on n'est plus dans un système fluidisé correspond à la vitesse terminale de chute libre des particules. Cette vitesse est aussi appelée vitesse d'envolement ou vitesse maximale de fluidisation.

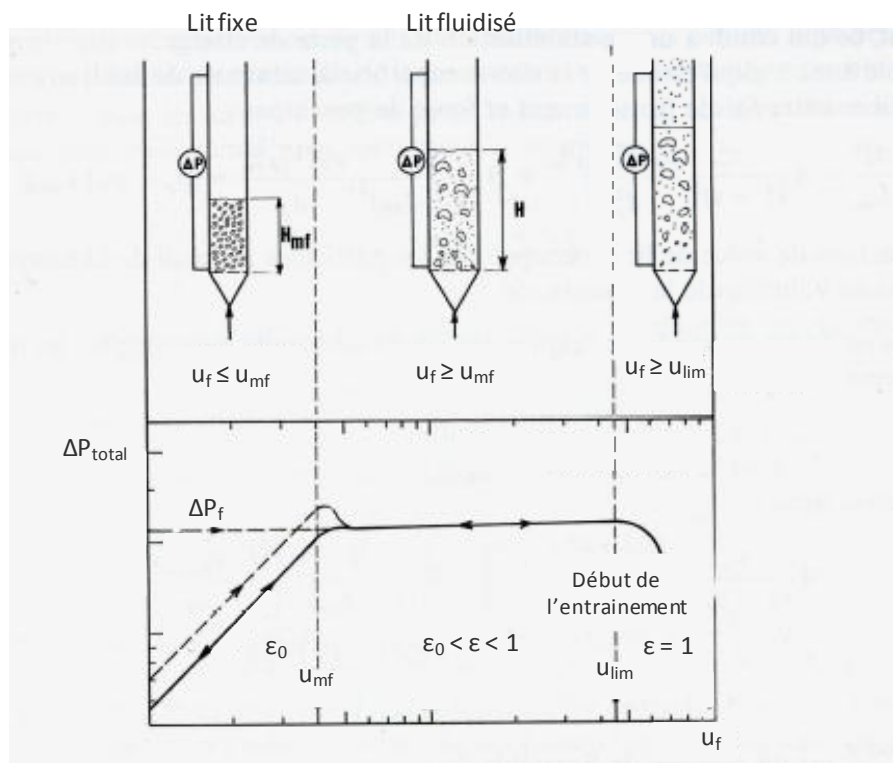


Figure 6.2 : Evolution des pertes de charge du lit et du degré de vide en fonction de la vitesse de fluidisation. (Adapté de [58])

### 6.2.2. Détermination des vitesses minimale et maximale de fluidisation

Un des paramètres essentiel pour le dimensionnement d'un réacteur à lit fluidisé est la vitesse de fluidisation opératoire, car celle-ci va permettre que les

cristaux soient en suspension, tout en assurant un degré de vide inter-particulaire  $\varepsilon$  compris entre la porosité du lit fixe (notée  $\varepsilon_0$ ) et l'unité (cas limite où les particules sont infiniment dispersées). La vitesse de fluidisation sera ainsi située sur une plage de valeurs délimitée par la vitesse minimale et la vitesse maximale de fluidisation.

Il existe plusieurs expressions pour déterminer les vitesses minimale et maximale de fluidisation. Ces vitesses dépendent surtout de la taille des particules et de leur masse volumique apparente. Plus la particule sera petite et plus facilement elle sera fluidisée, plus sa masse volumique sera élevée et plus importante devra être la vitesse de fluidisation.

#### 6.2.1.1. Détermination de la vitesse minimale de fluidisation

En régime laminaire la perte de charge entre l'amont et l'aval du lit fixe peut être exprimée par l'expression de Carman-Kozeny, qui est une variante « théorique » de la loi de Darcy.

$$\frac{\Delta P}{Z_0} = 36h_k \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^2 \bar{d}_s^2} u_f \quad (6.1)$$

où  $Z_0$  est la hauteur du lit fixe,  $\bar{d}_s$  est le diamètre moyen des particules évalué comme le diamètre d'une sphère de même volume (ou de même surface projetée) que la particule réelle,  $u_f$  est une vitesse en fût vide quelconque, à condition qu'elle soit inférieure à la vitesse minimale de fluidisation,  $h_k$  est la constante empirique de Kozeny dont, en première approximation, on peut fixer la valeur à 4,5.

Pour déterminer le terme  $\Delta P/Z_0$  de l'équation précédente, il faut tenir compte des pertes de charges en lit fixe. Celles-ci se calculent en les égalisant avec le poids apparent du solide rapporté à la section  $\Omega$  du lit :

$$P_{app} = \Omega \Delta P$$

$$P_{app} = \rho_{apparent} V_{lit\ fixe} g = (\rho_s - \rho_f)(1-\varepsilon_0)\Omega Z_0 g \quad (6.2)$$

Ainsi pour des particules sphériques et en considérant la valeur de  $h_k$  égale à 4,16 (Blake-Kozeny) la vitesse minimale de fluidisation est donnée par :

$$u_{mf} = \frac{\varepsilon_0^3}{150(1-\varepsilon_0)} \frac{g(\rho_s - \rho_f)}{\mu_f} \bar{d}_p^2 \quad (6.3)$$

D'autres expressions de la vitesse sont proposées dans la littérature. On peut citer l'équation d'Ergun, qui doit être appliquée lorsque le régime d'écoulement est turbulent

$$u_{mf} = \frac{33,7\mu_f}{d_p\rho_f} \left[ \left( 1 + \frac{3,6 \times 10^{-5} (\rho_s - \rho_f) \rho_f \bar{d}_p^3 g}{\mu_f^2} \right)^2 - 1 \right] \quad (6.4)$$

#### 6.2.1.2. Détermination de la vitesse maximale de fluidisation

La vitesse maximale de fluidisation correspond à la vitesse à partir de laquelle les particules sont entraînées par le courant de fluide ascendant. Cela correspond au moment où le poids des particules ne peut plus compenser les forces de frottement visqueux : la vitesse du fluide est alors supérieure à la vitesse limite de chute des particules.

Pour déterminer la limite maximale de fluidisation, on considère qu'à cette vitesse le poids apparent de la particule est égal à la force de trainée. Les expressions de la vitesse limite dépendent du régime d'écoulement. Pour simplifier les calculs, l'équation théorique de Stokes suivante, qui ne s'applique théoriquement qu'en régime de Stokes ( $Re_{grains} < 0.2$ ) peut être utilisée en première approximation [58]. L'obtention d'une telle solution analytique au calcul de la vitesse ne peut être obtenue qu'en régime laminaire.

$$u_{lim} = \frac{(\rho_s - \rho_f) g \bar{d}_p^2}{18\mu_f} \quad (6.5)$$

Hors du régime laminaire de Stokes, il n'existe plus de solution analytique au problème qui doit être résolu grâce à l'analyse dimensionnelle. D'autres

corrélations empiriques plus complexes sont disponibles pour cela. La plus « polyvalente » de ces corrélations étant celle de Haider et Levenspiel [59]. Les expressions suivantes permettent de déterminer la vitesse maximale de fluidisation pour n'importe quel régime d'écoulement, ici sont seulement représentées les expressions valables pour des particules sphériques [59].

$$d^* = d_s \left( \frac{\rho_f (\rho_s - \rho_f) g}{\mu^2} \right)^{1/3} \quad (6.6)$$

$$u_{lim}^* = \left( \frac{18}{(d^*)^2} + \frac{0,591}{\sqrt{d^*}} \right)^{-1} \quad (6.7)$$

$$u_{lim} = u_{lim}^* \left( \frac{\rho_f^2}{\mu_f (\rho_s - \rho_f) g} \right)^{-1/3} \quad (6.8)$$

### 6.3. Détermination des vitesses de fluidisation

Pour déterminer la vitesse de fluidisation, il est donc nécessaire de bien connaître les tailles des particules à fluidiser et, éventuellement le facteur de forme qui les différencie du cas de la sphère idéale. Le mini-pilote à lit fluidisé avec lequel on a travaillé était conçu pour des particules de 100  $\mu\text{m}$ . En effet, lors des anciennes campagnes expérimentales, le lit était composé de fines et de grosses particules de fluorine, avec une taille proche de 100  $\mu\text{m}$ , [22], [60].

Afin d'avoir une même référence pour la distribution granulométrique de la fluorine obtenue par COMURHEX et dans nos propres essais, les produits COMURHEX ont été analysés par granulométrie laser.

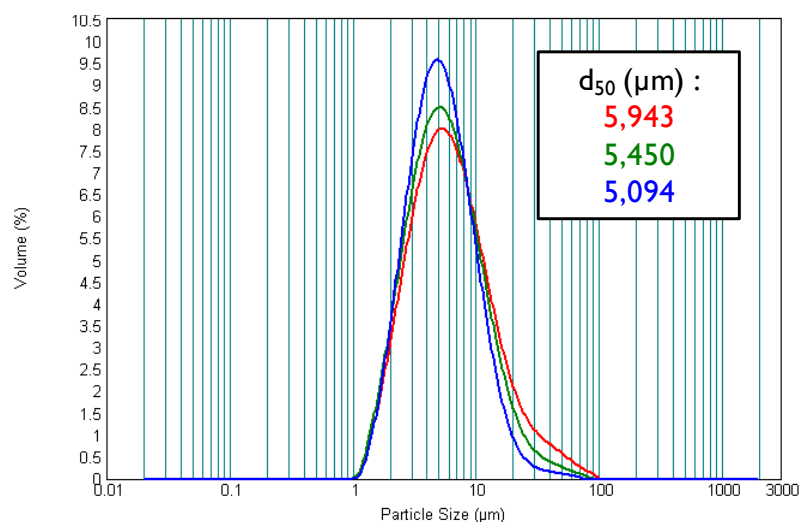


Figure 6.3 : Distribution granulométrique de la portlandite utilisée par COMURHE, obtenue en granulométrie laser (- - sans ultra-sons ; - - avec 2 min d'ultra-sons ; - - avec (2X2) min de ultra-sons).

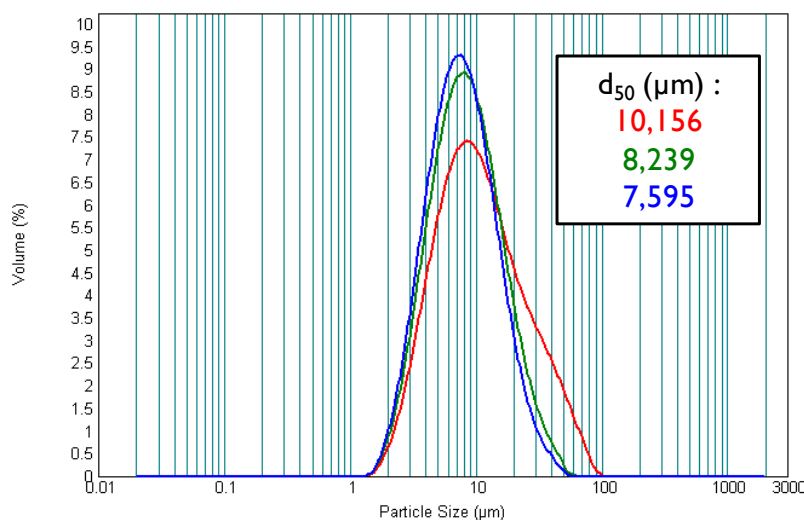


Figure 6.4 : Distribution granulométrique de la fluorine produite par COMURHEX (2009) obtenue en Granulométrie laser (- - sans ultra-sons ; - - avec 2 min d'ultra-sons ; - - avec (2X2) min de ultra-sons).

Ces diagrammes montrent que la granulométrie obtenue par COMURHEX n'est pas la même que celle mesurée à l'EMSE. Les méthodes de préparation des solides sont différentes, celle qui est employée à l'EMSE ne fait pas intervenir de broyage, ni de tamisage, et surtout les distributions granulométriques obtenues à EMSE au granulomètre laser sont cohérentes avec les observations du MEB. Ce sont donc les distributions obtenues au granulomètre laser que nous retiendrons par la suite.



Les vitesses maximales de fluidisation ont été déterminées pour plusieurs tailles de particules, les résultats sont reportés sur le Tableau 6.1. A partir des valeurs déterminées on a pu voir qu'il est plus intéressant d'utiliser l'équation (6.5) dans notre cas, en raison de sa simplicité. Nous avons-nous sommes plutôt concentrés sur la détermination des vitesses maximales que sur celle de vitesses minimales de fluidisation. En effet, les tests effectués ont montré qu'il n'y a aucun problème à mettre les particules en suspension.

Tableau 6.1 : Vitesses maximale de fluidisation de la portlandite déterminées à partir de l'équation (6.5) et (6.8). Nous avons utilisé  $\rho_f=1070 \text{ kg.m}^{-3}$  (solution de KOH à 100 g/L),  $\rho_{port}=2231 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $\rho_{fluorine}=3180 \text{ kg.m}^{-3}$ .

| dp ( $\mu\text{m}$ ) | $U_{lim} \text{ (m/s)}$<br>(6.5) | $U_{lim} \text{ (m/s)}$<br>(6.8) |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 5                    | $1,47 \times 10^{-5}$            | $1,47 \times 10^{-5}$            |
| 10                   | $5,87 \times 10^{-5}$            | $5,85 \times 10^{-5}$            |
| 25                   | $3,67 \times 10^{-4}$            | $2,33 \times 10^{-4}$            |
| 50                   | $1,47 \times 10^{-3}$            | $1,42 \times 10^{-3}$            |
| 100                  | $5,87 \times 10^{-3}$            | $5,33 \times 10^{-3}$            |

La vitesse de fluidisation préconisée par Comurhex est de 1 mm/s. A cette vitesse, les fines particules ( $d < 10 \mu\text{m}$ ) et les particules de diamètre 25  $\mu\text{m}$  sont entraînées par le liquide. Pour la fluorine, les vitesses maximales de fluidisation sont légèrement supérieures car la masse volumique de la fluorine (3181 kg/m<sup>3</sup>) est supérieure à celle de la portlandite (2368 kg/m<sup>3</sup>). En effet, n peut calculer que pour une vitesse en fût vide de 1 mm.s<sup>-1</sup>, les particules de taille inférieure à 37 et 33  $\mu\text{m}$ , respectivement de portlandite et de fluorine, sont entraînées par le liquide.

Les résultats du Tableau 6.1 indiquent qu'il sera difficile de maintenir le réacteur en régime fluidisé avec une vitesse en fût vide de 1 mm.s<sup>-1</sup> avec des particules avec un diamètre de 25  $\mu\text{m}$ . Si les particules sont de taille supérieure à 35 microns nous pouvons être en régime de fluidisation avec une vitesse en fût vide de 1 mm.s<sup>-1</sup>. Néanmoins, les expériences ont été réalisées dans les conditions définies par Comurhex, même si la théorie a montré qu'avec cette distribution de taille de portlandite le réacteur opère dans un régime situé au-delà de la fluidisation.

## 6.4. Essais réalisés sur le mini-pilote à lit fluidisé

### 6.4.1. Les stades initiaux de la formation du lit

Nous décrivons ici le comportement du lit lors des essais réalisés avec les réactifs et les conditions opératoires définis par Comurhex, Tableau 6.2. Dès que les réactifs sont injectés, une zone trouble apparaît à la base du réacteur ; son interface supérieure avec le liquide clair devient plane en quelques minutes et lorsqu'elle arrive au niveau de la vanne de recirculation, cette interface s'immobilise sans la dépasser, dans la position représentée sur la Figure 6.5.

Tableau 6.2 : Conditions opératoires de l'expérience effectuée (conditions nominales de Comurhex).

|                         | Débit (L/h) | Concentrations  |
|-------------------------|-------------|---|
| Alimentation suspension | 0,67        | $C_{KOH} = 10 \text{ g/L}$ ; $C_{Ca(OH)_2} = 100 \text{ g/L}$ |
| Alimentation effluent   | 0,97        | $C_{KOH}=100\text{g/L}$ ; $C_F=33\text{g/L}$                  |
| Recirculation           | 17          | -   |

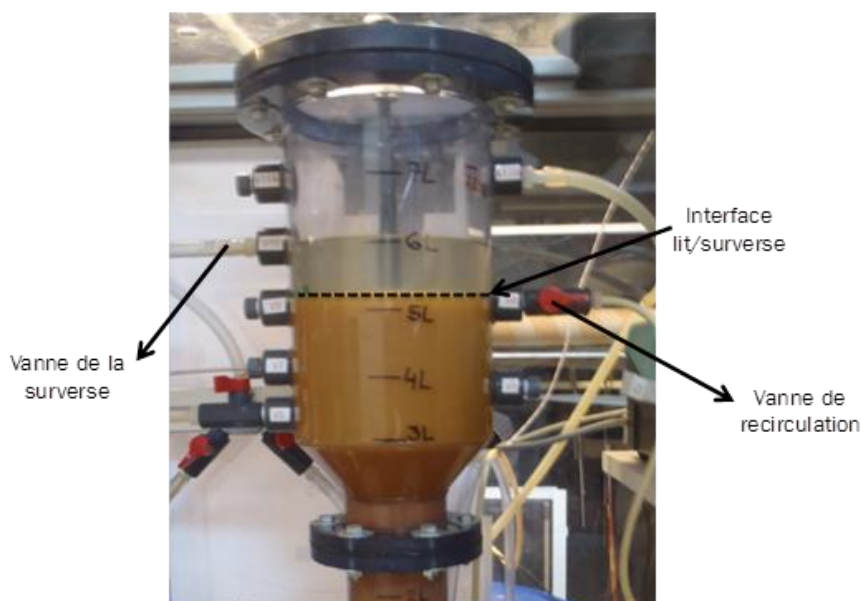


Figure 6.5 : Interface supérieure du lit positionnée à la hauteur de la vanne de recirculation.

La zone trouble atteint la vanne de recirculation dans un laps de temps court (environ 15 minutes), comme représenté sur la Figure 6.6, puis reste à ce niveau pendant quelques heures. Le temps de montée du lit jusqu'à la vanne de

recirculation correspond bien au débit liquide dans la partie basse de la colonne. Ce comportement indique que dans cette phase initiale de chargement, une fraction (au moins) des particules se déplace à la vitesse du liquide, c'est-à-dire que ces particules sont entraînées. Le fait que le lit reste stable quelques heures au niveau de la vanne de recyclage signifie simplement que ces mêmes particules ne sont pas entraînées par le déplacement du fluide au dessus de la vanne de recirculation, et qu'elles suivent le courant principal, i.e. la recirculation.

La Figure 6.7 précise les valeurs des débits dans les différentes parties du réacteur, et explique ce fonctionnement atypique. Le débit dans la partie principale du réacteur ( $Q_5$ ) est le résultat de l'addition des débits d'alimentation ( $Q_1$  et  $Q_4$ ) et du débit de recirculation ( $Q_3$ ). Dans les conditions opératoires nominales, le débit de recirculation est très élevé par rapport aux autres débits. De ce fait, entre la vanne de recyclage et la surverse, le débit ascendant dans le réacteur est considérablement réduit (le débit de surverse,  $Q_2 = Q_1 + Q_4$ , est environ dix fois plus petit que  $Q_5$ ). Cette réduction de débit au-dessus de la vanne de recyclage est apparemment suffisante pour éviter que les particules fines qui sont entraînées par  $Q_5$  le soient encore au-dessus de la vanne de recyclage.

Avec les débits d'alimentation  $Q_1$  et  $Q_4$  réglés à 0,65 et à 0,98 L/h, respectivement, le calcul d'envolement indique que l'on peut trouver en surverse des particules de taille inférieure à 4,86 et 6,2  $\mu\text{m}$ , respectivement pour la fluorine et pour la portlandite. Des analyses au granulomètre laser ont été réalisées sur un échantillon de la surverse. Celles-ci ont pu confirmer l'existence de particules avec un  $d_{50}$  de 7  $\mu\text{m}$  (sans utilisation des ultrasons) et de 4  $\mu\text{m}$  (après sonification). Ce résultat est très proche des valeurs obtenues par le calcul et montre qu'on peut toujours avoir des fines à la surverse même en réduisant considérablement le débit de recirculation.

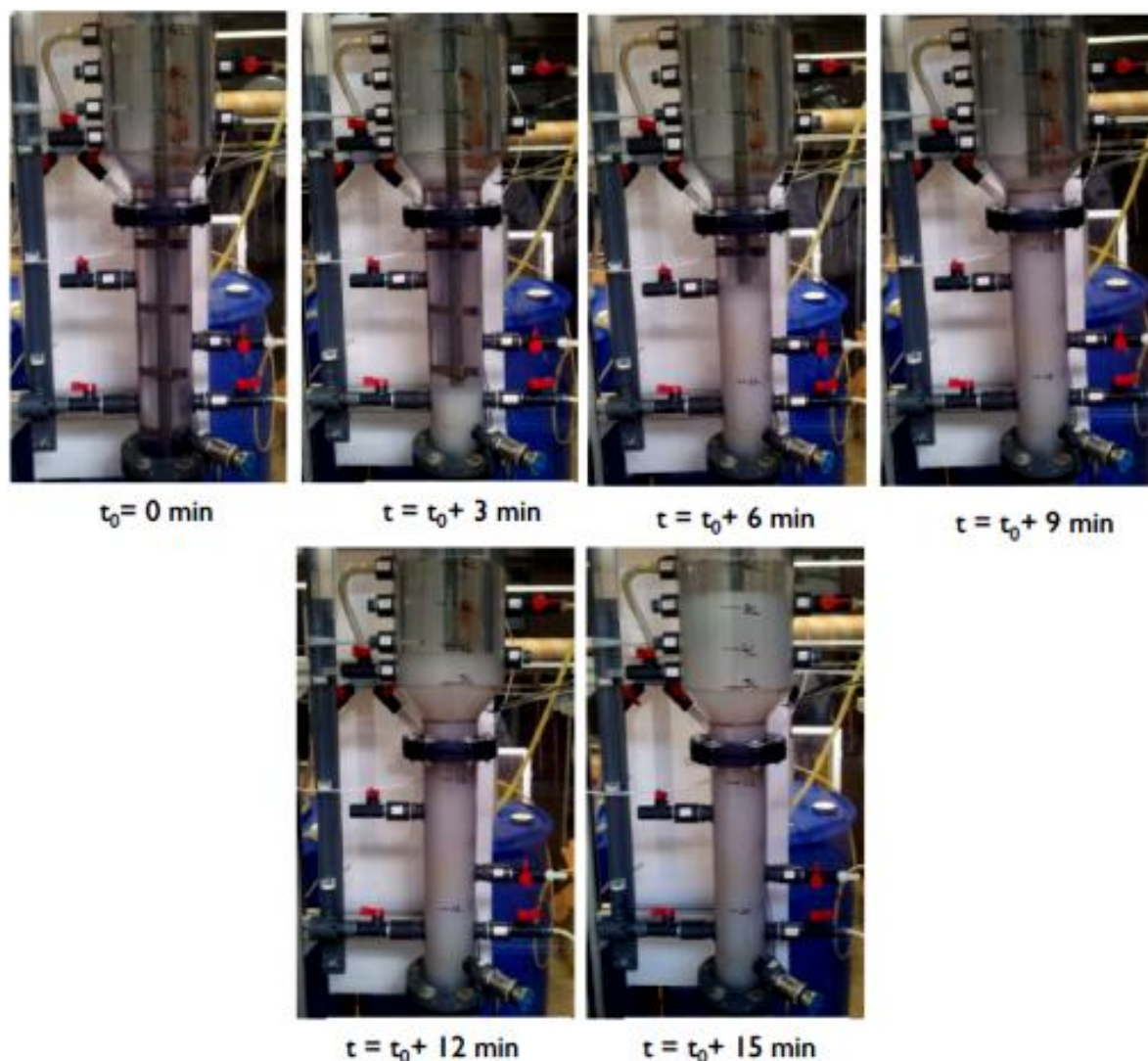


Figure 6.6 : Montée du lit des particules au cours du chargement jusqu'à la vanne de recirculation.

Après quelques heures de stabilité du lit au niveau de la vanne de recyclage, la boue commence à monter, comme on l'observe sur la Figure 6.8, et atteint rapidement la surverse. A ce stade, il faut soutirer du solide pour maintenir le lit au niveau de la vanne de recyclage.

Le fonctionnement observé dans le MPLF est donc très différent de celui qui avait été prévu et décrit par COMURHEX, et les conditions dans lesquelles il est nécessaire de d'opérer sont très différentes. Selon le protocole de soutirage défini par Comurhex, le premier soutirage devait être effectué environ 48h après une alimentation en continu du réacteur, moment auquel une MES de 500 g/L est atteinte. Nos observations sur le MPLF montrent que l'on ne peut pas

atteindre cette densité de solide sans en perdre une grande quantité à la surverse.

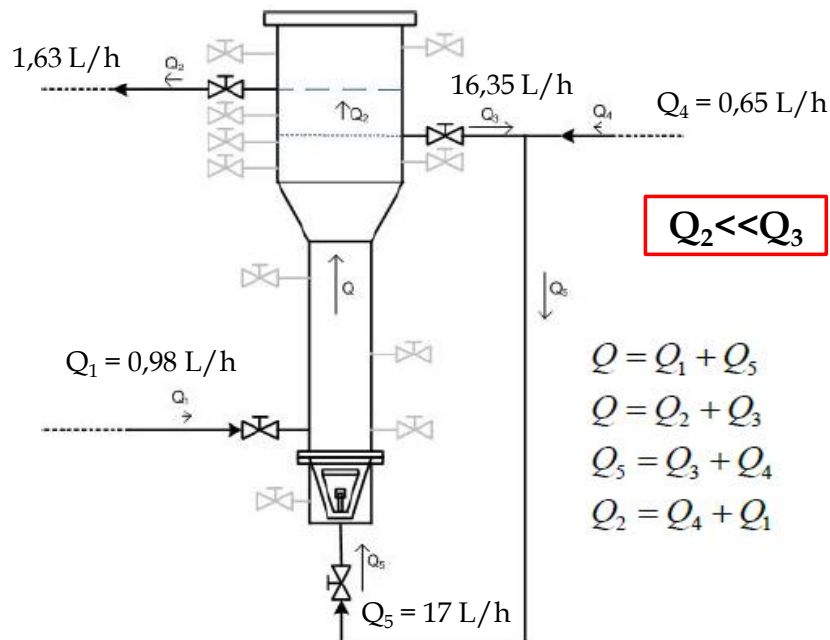


Figure 6.7 : Répartition des débits sur le mini-pilote à lit fluidisé.



Figure 6.8 : Photo prise pendant que le lit des particules (boue) est au-dessus du niveau de la vanne de recirculation.

En conclusion provisoire, on retiendra que le fonctionnement hydrodynamique du MPLF est assez différent de celui qui avait été observé sur le site Comhurex. Une grande partie du solide est visiblement entraîné dans le circuit de recyclage, et la différence de vitesse à ce niveau fixe l'interface entre la boue et la partie relativement limpide qui va jusqu'à la surverse. Ce comportement est cohérent avec le calcul des vitesses d'envolement dans les différentes parties du réacteur, et avec la taille réelle des particules (mesurée par granulométrie laser), très inférieure à celle qui avait servi à dimensionner le pilote.

#### **6.4.2. Régime continu et croissance des grains**

Un objectif des expériences en MPLF était de vérifier s'il est possible de faire croître les grains de fluorine dans un système continu, par opposition au réacteur batch dans lequel on a pu former de la fluorine par mélange des réactifs, mais sans parvenir à faire croître la taille des particules. Les expériences réalisées en batch montrent que la fluorine se forme surtout par remplacement des particules de portlandite, et cette transformation conserve, au premier ordre, la morphologie et taille des particules de départ ; si une partie de la fluorine est précipitée à partir de la solution et contribue un peu à faire croître les particules, ce n'est pas perceptible sur les données granulométriques. En passant à un dispositif avec une alimentation en continu, on peut espérer multiplier les épisodes de croissance et rendre celle-ci détectable dans la granulométrie du produit.

Le protocole des expériences réalisées sur le mini-pilote à lit fluidisé a suivi les protocoles établis pour Comurhex, incluant les conditions opératoires de l'expérience, sauf pour les caractérisations des solides (DRX et MEB) et les analyses des solutions. Les protocoles pour caractériser la boue obtenue, la siccité, et la MES ont été suivis comme décrit par Comurhex.

Le soutirage de solide n'a pas pu être réalisé de la même façon que dans les anciens protocoles, à cause du comportement hydrodynamique discuté ci-dessus. Le premier soutirage est effectué très tôt, relativement aux soutirages effectués lors de campagnes expérimentales en 2008 et en 2009. La valeur de la MES obtenue au soutirage est faible : environ 180 g/L, très inférieure donc à 500 g/L, valeur ciblée par Comurhex. Pour la siccité, la valeur obtenue (55%) est



également inférieure aux valeurs obtenues pendant les anciennes campagnes expérimentales (entre 58 et 59%). Non seulement la valeur de la MES et la siccité sont différentes des valeurs ciblées mais de plus, on a obtenu des granulométries de solide différentes de celles estimées par Comurhex.

Par ailleurs, des prélèvements de pulpe effectués grâce aux piquages disposés le long du réacteur montrent que la  $d_{50}$  des particules est comprise entre 6 et 8  $\mu\text{m}$  tout au long du réacteur, sauf bien entendu à la surverse. Ce résultat indique qu'il n'y a pas de classification granulométrique significative dans le corps principal du réacteur, au moins pendant la période de chargement initiale.

La morphologie des particules obtenues est, en revanche, assez proche de celle obtenue par Comurhex, et suggère à nouveau que la réaction procède principalement par remplacement de la portlandite.

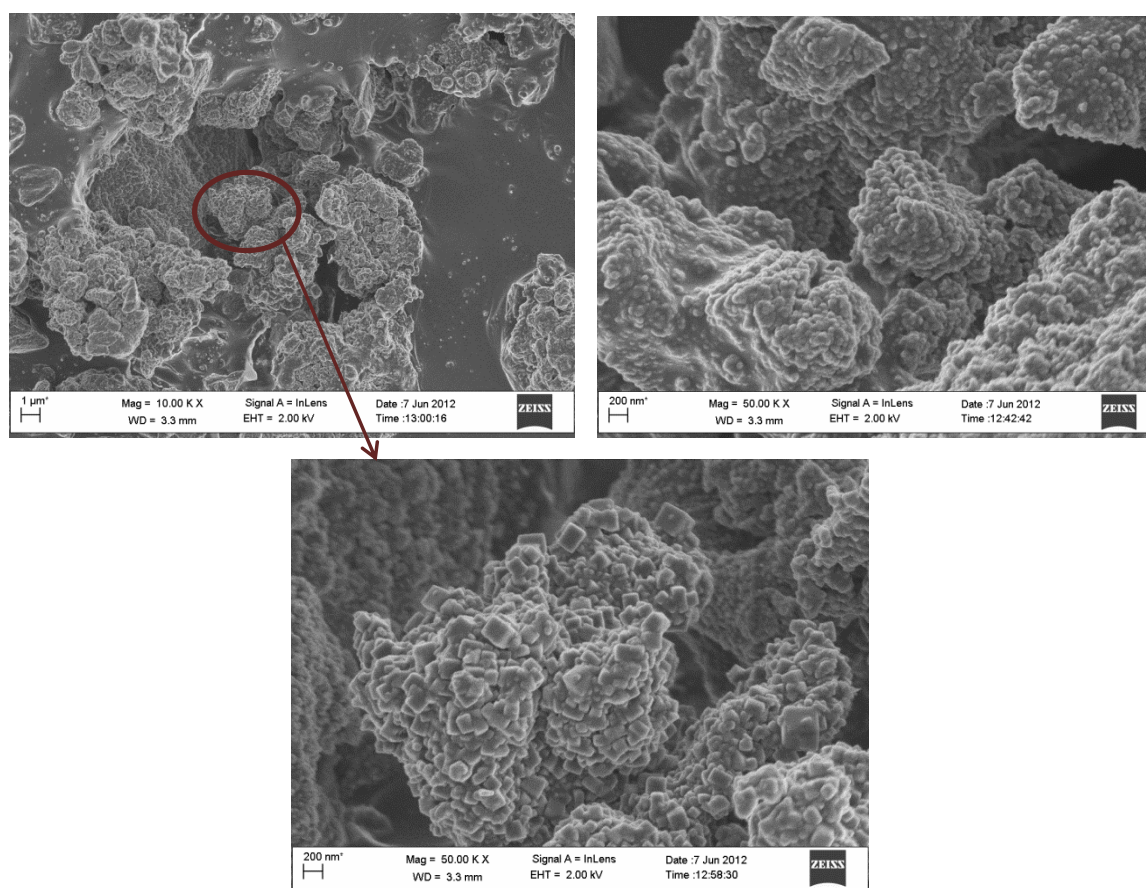


Figure 6.9 : Solides obtenus pendant les expériences sur le mini-pilote à lit fluidisé.

Apparemment, les expériences sur le mini-pilote n'ont donc pas conduit à des résultats encourageants. Du point de vue de la quantité de solide dans le réacteur et de la taille des particules, les résultats sont éloignés de ceux des anciennes campagnes de Comurhex (section 1.5).

Afin de mieux analyser le problème des conditions opératoires du réacteur pilote, le débit de recirculation a été modifié. En effet, pendant les anciennes expériences, on a pu remarquer que la vitesse d'entrée des particules était très forte d'où l'intérêt éventuel de la réduire. Les expériences suivantes ont été réalisées avec une recirculation de 6,5 L/h à la place de 17 L/h. En contradiction avec la théorie du lit fluidisé et avec les expériences réalisées antérieurement, cette fois-ci le premier soutirage a été effectué après 24h d'alimentation en réactifs. Pour la première fois une MES moyenne de 416,4 g/L a été obtenue avant chaque soutirage. Reste à comprendre si le fait d'avoir réduit la vitesse de recirculation est responsable de la différence de temps au premier soutirage. Puisque le moment du premier soutirage définira la MES à maintenir dans le réacteur, allonger la période d'alimentation en continu avant le premier soutirage devrait permettre d'obtenir davantage de solide en suspension.

Vis-à-vis du résultat obtenu, et même si l'on ne peut l'expliquer, la quantité de matière solide dans le réacteur semble être un paramètre clé pour obtenir des particules de plus grande taille, comme on peut le vérifier à partir des distributions des tailles des particules.

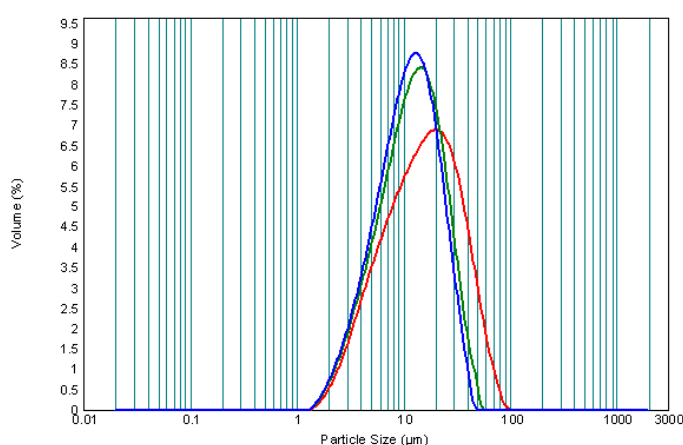


Figure 6.10 : Distribution des tailles des particules obtenues à la fin de l'expérience réalisée.



En effet, si l'on considère que pour les expériences antérieures réalisées, les grains n'ont jamais autant grandi, l'unique paramètre clé pour une telle croissance sera la quantité de solide en suspension.

Tableau 6.3 : Distribution des diamètres des particules ( $\mu\text{m}$ )

|                | $d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ ) |
|----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| — sans US      | 4,60                       | 15,33                      | 40,68                      |
| — 2 min US     | 4,27                       | 12,14                      | 27,47                      |
| — (2*2) min US | 4,14                       | 11,19                      | 24,63                      |

Dans les deux cas, la différence morphologique entre les solides produits est remarquable. Les images prises au MEB, représentées sur la Figure 6.11, montrent que les solides obtenus dans cette expérience ont la même morphologie que celle des solides obtenus par Comurhex en 2009, clichés sur la Figure 6.12.

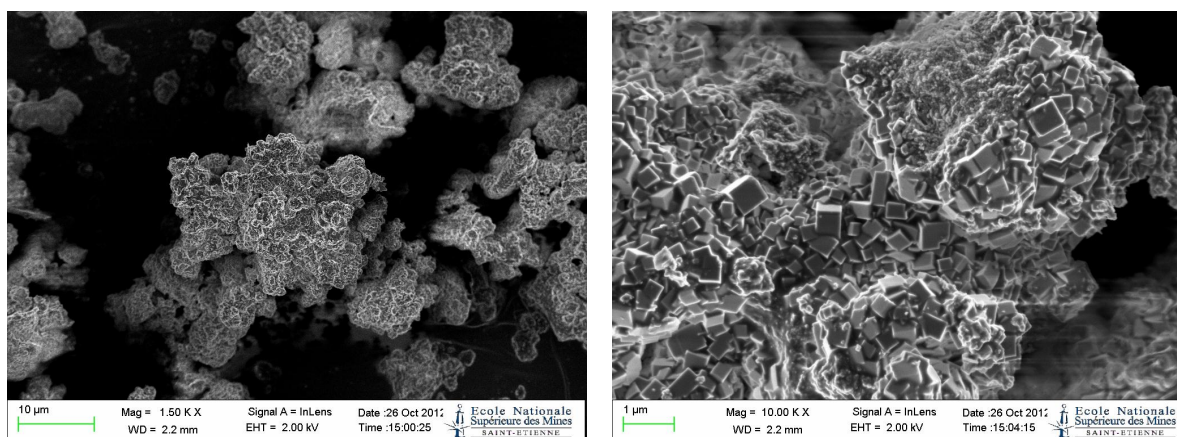
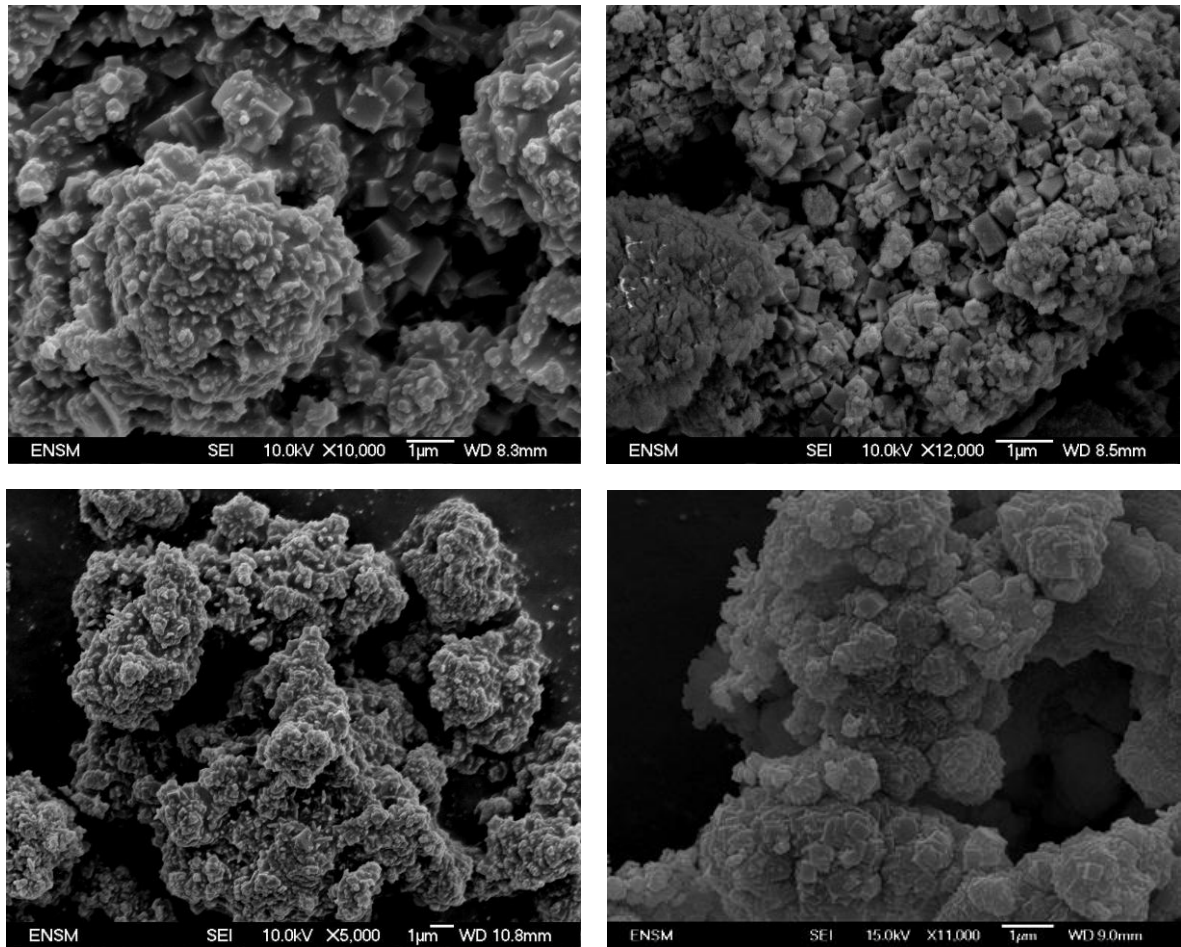


Figure 6.11 : Solides obtenus au réacteur à lit fluidisé avec un taux de solide importante et après une longue période de séjour sans soutirage.



*Figure 6.12 : solides obtenus lors des campagnes expérimentales de Comurhex réalisées en 2009.  
Images prises à l'EMSE en début de l'année 2009.*

La croissance des grains est encourageante, même si elle est en contradiction avec les autres expériences réalisées. En effet, ce résultat permet de montrer qu'il est possible de faire croître les grains puisqu'on double leur taille initiale. Cela est certainement dû à la quantité de matière présente dans le réacteur. D'après Comurhex, une autre équipe a également observé qu'en disposant de grandes quantités de matière, il est possible de faire grandir les grains. Une telle affirmation reste plausible même avec des grains de nature différente. L'unique différence entre cette expérience et les autres expériences réalisées réside dans le temps passé jusqu'au premier soutirage. C'est ce temps que va déterminer en effet la MES. Une chose mérite d'être soulignée : les solides qui ont séjourné durant cette expérience pendant environ 11 h (même temps de séjour des solides obtenus dans les expériences antérieures), ont la même taille que ceux que nous avons montré dans la Figure 6.11 ( $d_{50} \approx 15\mu\text{m}$  sans US). La

portlandite utilisée a été la même que celle utilisé pour toutes nos expériences. A nouveau, on peut donc supposer que l'agrégation ou l'agglomération des grains de portlandite pourrait permettre d'obtenir des particules de plus grande taille

Par rapport à l'agrégation des grains de portlandite, il faut comprendre que la mise en suspension des particules de portlandite est assez difficile, comme il a déjà été discuté dans les chapitres antérieurs. Le manque d'agitation permet à la portlandite de sédimenter et se coller au fond du fluidiseur. A cause de la surchauffe du moteur ,quelques fois nous étions obligés d'arrêter l'agitation du fût d'alimentation de la suspension durant les périodes entre deux expériences,. Cette période d'arrêt de quelques heures a peut-être causé la sédimentation de la chaux au fond du fût. Cette sédimentation aurait permis la densification des grains de portlandite qui auraient pu rester collées au fond lors de la mise en route de l'agitation. Malheureusement, l'idée d'un tel mécanisme indésirable quant au rendement de la précipitation ne nous est apparue que tardivement, alors que des échantillons de cette suspension n'étaient plus disponibles. Mais l'idée de l'importance d'une agitation efficace et ininterrompue de la suspension de portlandite semble déterminante et on peut suggérer que la qualité de l'agitation sera un paramètre opératoire à contrôler en priorité.

Si la croissance des grains se produit, nous pensons plutôt à un mécanisme d'agrégation où le calcium diffuserait vers la solution. Celui-ci permettrait de précipiter la fluorine à la surface des grains. Cette fluorine serait utilisée pour souder les grains entre eux. La Figure 6.13 présente le schéma qui décrit le mécanisme proposé.

Globalement, chaque grain sera converti en fluorine à partir d'un mécanisme du type « à cœur rétrécissant » puis, la fluorine précipitée en surface des grains va permettre de « cimenter » les grains. Ce mécanisme semble intéressant et assez plausible car la taille des particules obtenues est le double de la taille de départ. Néanmoins, ces phénomènes sont différents de ce qui a été discuté au Chapitre 4 consacré aux expériences en réacteur batch. La proposition du mécanisme à cœur rétrécissant n'est en réalité pas contradictoire avec possible agrégation ou agglomération des particules qui constituerait alors une phase de murissement.

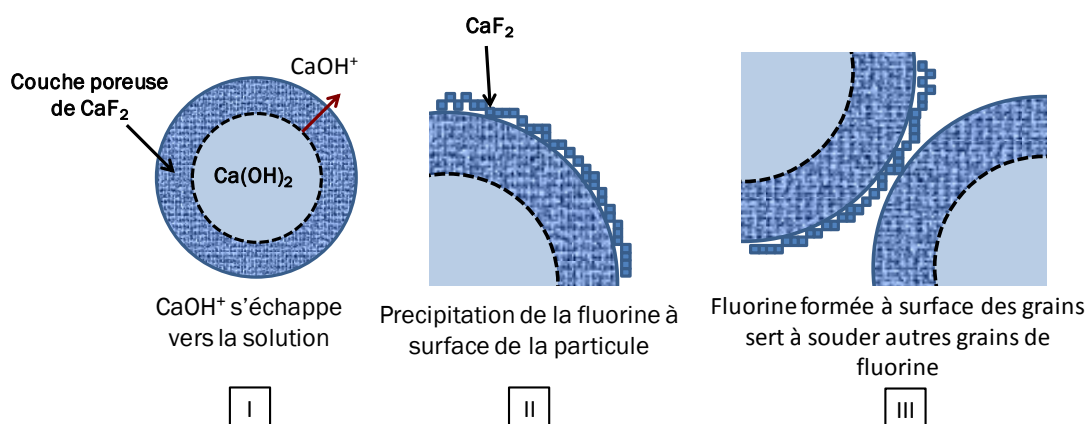


Figure 6.13 : Proposition d'un mécanisme de croissance des grains à l'intérieur du réacteur à lit fluidisé. La formation de « multi-grains » serait alors simultanée ou consécutive à la transformation des particules de portlandite primaires.

Ces résultats ont été obtenus en fin de la campagne d'expériences dans lesquelles on a essayé surtout de comprendre comment maintenir les particules le plus longtemps possible dans le fluidiseur avant qu'elles ne commencent à dépasser la vanne de recirculation. Apparemment, on a pu obtenir ce résultat en réduisant la vitesse de recirculation qui est la variable opératoire la plus importante pour déterminer les conditions de la fluidisation. Pour être sûr que l'obtention des gros grains ( $d_{50} > 15 \mu\text{m}$ ) est répétable on a effectué une autre expérience dans les mêmes conditions opératoires mais cette fois-ci avec les réactifs Comurhex, voir section 6.4.4. On peut déplorer qu'il n'ait pas été possible de répéter à nouveau l'expérience mais le temps qu'il était possible de consacrer aux manipulations expérimentales sur le pilote était déjà expiré.

### 6.4.3. Variations de pression dans le mini-pilote à lit fluidisé

La mesure des pertes de charge dans un lit fluide est, d'après la théorie, un moyen de caractériser partiellement son fonctionnement hydrodynamique. Dans la théorie des lits fluidisés, la masse du lit des particules est constante dans la majorité des cas. C'est pourquoi la mesure des pertes de charge est directement liée au fonctionnement hydrodynamique du fluidiseur. Dans notre cas, la masse du lit des particules est variable, ce qui entraîne une variation de la masse volumique apparente de la suspension et, par conséquent, des pertes de charges. La mesure de ces dernières peut donc apporter une information sur

la teneur en solide de la suspension. Nous avons donc tenté de mesurer la pression à la base du réacteur (au niveau de la zone d'introduction de l'effluent fluoré) à l'aide d'un tube manométrique connecté au réacteur : les variations de hauteur de la colonne de KOH dans ce tube fournissent une mesure des pertes de charge, selon le principe fondamental de l'hydrostatique.

En parallèle à cette mesure, la pression théorique peut être calculée en considérant que la pression à l'intérieur du réacteur est fonction uniquement de la densité apparente du mélange. Cette hypothèse se traduit par le jeu de relations :

$$P_{\text{théorique}} = P_{\text{atm}} + \Delta P_{\text{surverse}} + \Delta P_{\text{lit}} \quad (6.9)$$

$$P_{\text{théorique}} = P_{\text{atm}} + \rho_{\text{sol.KOH}} g h_{\text{surverse}} + \rho_{\text{apparent}} g h_{\text{lit}} \quad (6.10) \text{ avec :}$$

$$\rho_{\text{apparent}} = x_{\text{solide}} (x_{\text{port}} \rho_{\text{port}} + x_{\text{fluo}} \rho_{\text{fluo}}) + (1 - x_{\text{solide}}) \rho_{\text{KOH}} \quad (6.11)$$

Une expérience de contrôle a été réalisée sans effluent fluoré, de manière à étudier la variation de pression à l'intérieur du réacteur avec l'augmentation du taux de solide. En l'absence de réaction, la densité apparente du lit dépend seulement de la quantité de portlandite introduite dans le réacteur et de la masse volumique du liquide engagé dans le circuit de recyclage, qui sont tous les deux bien connus. L'expérience a été conduite dans les conditions nominales choisies par Comurhex, sans alimentation de l'effluent fluoré. La Figure 6.14 montre que la pression mesurée à la base du réacteur et la pression théorique ainsi calculée sont en bon accord, tout au moins au début de l'expérience. Les disparités existantes entre la courbe théorique et la pression mesurée peuvent avoir différentes causes. D'abord il est difficile de maintenir et d'assurer la bonne homogénéisation de la suspension de portlandite. Pour garantir une bonne homogénéisation dans le fût de la suspension, des contre-pales ont été attachés aux parois et un agitateur en hélice trois étages a été mis en place. De plus, ainsi que nous l'avons vu, le moteur d'agitation est sous-dimensionné et le poids excessif et la longueur de la tige d'agitation provoquent sa surchauffe

C'est la raison pour laquelle nous nous sommes efforcés de ne pas dépasser 100 rpm. Pendant les expériences de mélange progressif effectuées en batch, nous avons déjà pu vérifier que la portlandite peut se coller par sédimentation au fond du récipient. La vitesse insuffisante dans le fût du lit (100 rpm) peut mener à ce phénomène indésirable et par conséquent conduire à des variations du débit de solide. Une autre difficulté opératoire peut provenir de la mesure du ménisque dans le tube connecté au réacteur. La différence entre chaque mesure est parfois inférieure au millimètre et le tube en PVC ne permet pas une visualisation très nette de l'échelle du papier millimétré. Ceci peut conduire à des erreurs dans la lecture du ménisque. Pour illustrer ces possibles sources de différence entre la pression théorique et la pression mesurée, on a considéré que chacune est responsable de l'incertitude de mesure observée. Puis, on a déterminé soit le débit de solide apporté en considérant que la pression mesurée était correcte, soit la différence de hauteur du ménisque calculée en considérant que la pression théorique était correcte. Finalement, on a déterminé la différence entre ces valeurs et les valeurs connues pour le débit (52 g/L) et pour la variation de la hauteur du ménisque (notée à chaque instant). Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.4, ils montrent que des erreurs expérimentales que nous avons évaluées grossièrement peuvent conduire à la différence obtenue entre la pression théorique et la pression mesurée. Une autre cause possible de cette différence peut être la répartition de solide dans le réacteur. Le tube qui permet de connaître la pression à l'intérieur du réacteur n'est pas positionné à la base du réacteur, comme représenté sur la Figure 2.11, il se trouve en face de l'injection des effluents fluorés. Si le solide s'accumule dans la partie basse du réacteur, la pression mesurée sera inférieure à celle attendue. Par contre, à ce stade on n'est pas en mesure d'affirmer quelle raison est la plus plausible pour conduire à tel résultat, ni d'affirmer que le lit des particules se comporte réellement comme une suspension idéale.

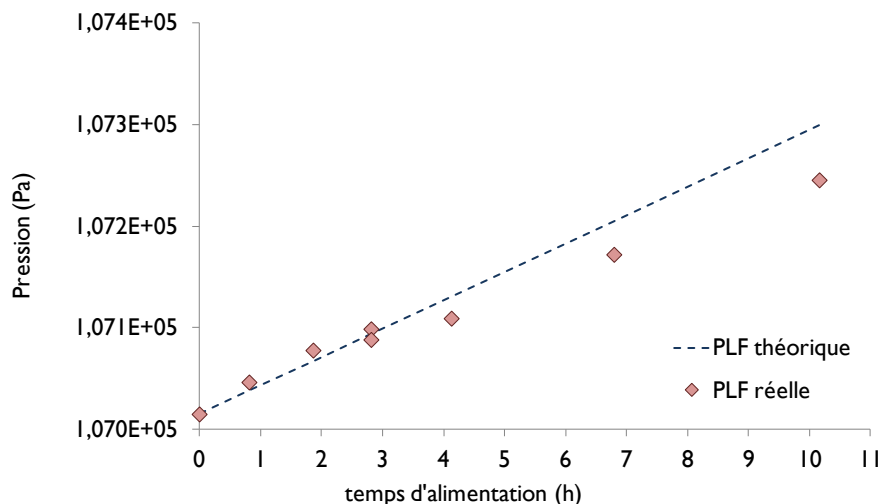


Figure 6.14 : Evolution de la pression à la base du réacteur à lit fluidisé avec la charge en portlandite. Comparaison entre la pression mesurée et la pression théorique.

Tableau 6.4 : Différence entre la pression mesurée à partir de la lecture dans le tube et la pression théorique calculée. Détermination des possibles sources d'erreur : différence entre le débit réglé (52 g/L) et théorique calculé à partir de la pression mesurée ( $\Delta$ débit) ; différence entre la différence de hauteur mesurée et la différence de hauteur que doit être mesurée si la pression théorique est correcte ( $\Delta h$  entre chaque mesure).

| temps d'alimentation (h) | $\Delta P$ (pa) | $\Delta$ débit (g/h) | $\Delta h$ entre chaque mesure (mm) |
|--------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------------------|
| 0                        | 0               | 0                    | 0                                   |
| 0,8                      | 8,6             | 19,3                 | 0,8                                 |
| 1,9                      | 10,6            | 10,4                 | 0,2                                 |
| 2,8                      | 4,9             | 3,2                  | 0,5                                 |
| 2,8                      | 5,6             | 3,6                  | 0,1                                 |
| 4,1                      | 21,5            | 9,6                  | 1,5                                 |
| 6,8                      | 33,4            | 9,0                  | 1,1                                 |
| 10,2                     | 54,4            | 9,9                  | 2,0                                 |

L'expérience a été reprise ensuite avec alimentation du lit en fluor et formation de fluorine. Lorsque la fluorine se forme, le calcul de la densité apparente du lit de particules doit tenir compte des fractions volumiques des deux solides (portlandite et fluorine) ainsi que la masse volumique de la solution de KOH. Nous avons considéré, comme base de calcul moyenne, que

90% du solide présent correspondait à la fluorine. Pour une expérience avec formation de la fluorine nous avons obtenu l'évolution de pression à l'intérieure du réacteur suivante, en appliquant le principe fondamental de l'hydrostatique :

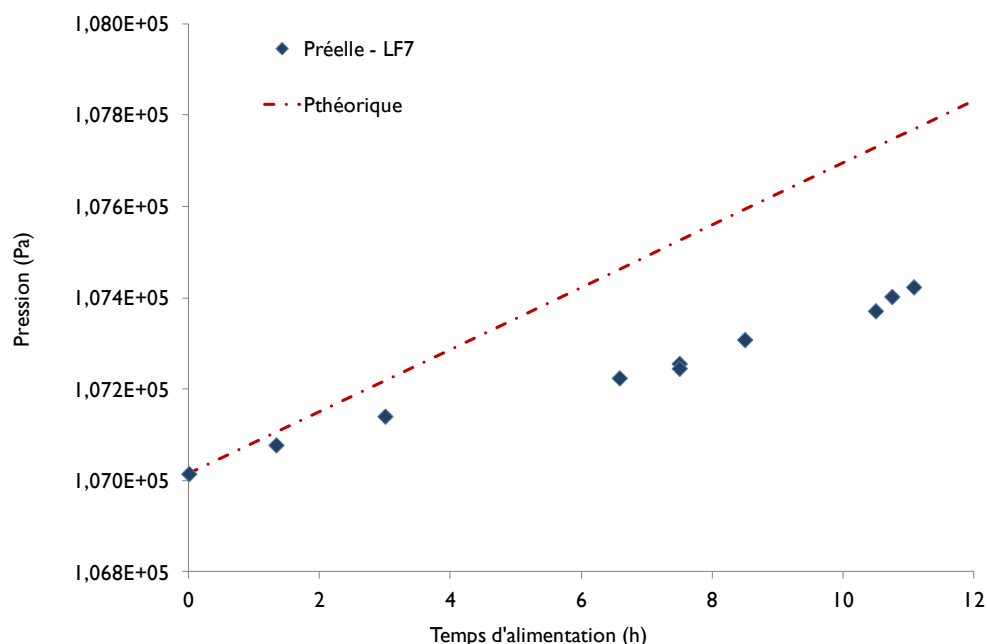


Figure 6.15 : Evolution de la pression à la base du réacteur à lit fluidisé avec la charge en portlandite. Comparaison entre la pression mesurée et la pression théorique pour l'expérience LF7.

Le Tableau 6.5 indique les conditions expérimentales auxquelles l'expérience a été réalisée.

Tableau 6.5 : Conditions expérimentales de l'expérience LF7

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| Débit d'effluent fluoré (L/h)    | 0,92 |
| [F-] de l'effluent (g/L)         | 38   |
| Débit de la suspension (L/h)     | 0,80 |
| [Ca(OH)2] de la suspension (g/L) | 100  |
| Ca/F entrée                      | 0,59 |
| [F-] moyen à la surverse (g/L)   | 3,85 |
| Rendement par rapport à F- (%)   | 81   |
| Conversion de la portlandite (%) | 69   |



Nous observons donc, d'après la Figure 6.15, des écarts significatifs et systématiques entre la courbe théorique de pression et celle déterminée par mesure. Afin de vérifier ce résultat, un capteur de pression a été ajouté au dispositif de manière à tester la qualité de la mesure manométrique. Une nouvelle expérience a été réalisée (conditions expérimentales dans le Tableau 6.6) et les résultats qui sont exposés dans la Figure 6.16 montrent que le capteur de pression différentielle enregistre un signal bien corrélé aux mesures effectuées à partir du tube manométrique. Ceci laisse penser que la différence d'amplitude entre les systèmes de mesure peut être attribuée à un problème d'étalonnage du capteur.

Tableau 6.6 : Conditions expérimentales de l'expérience LF9

|   |      |
|---|------|
| Débit d'effluent fluoré (L/h)                 | 0,92 |
| [F <sup>-</sup> ] de l'effluent (g/L)         | 38   |
| Débit de la suspension (L/h)                  | 0,8  |
| [Ca(OH) <sub>2</sub> ] de la suspension (g/L) | 100  |
| Ca/F entrée                                   | 0,59 |
| [F <sup>-</sup> ] moyen à la surverse (g/L)   | 1,15 |
| Rendement par rapport à F <sup>-</sup> (%)    | 94   |
| Conversion de la portlandite (%)              | 81   |

Comme précédemment, nous avons obtenu une pression réelle inférieure à la pression théorique. En comparant les deux expériences (LF7 et LF9) nous pouvons vérifier que la différence entre la pression mesurée et la pression théorique est supérieure pour LF7, comme le montre la Figure 6.17. En comparant les rendements des réactions par rapport aux débits de fluorure entrant et sortant, nous pouvons vérifier qu'il y a un lien entre la différence entre la pression théorique et réelle et le rendement de la réaction. Ces observations sont compatibles avec les interprétations que nous avons faites plus haut :

1) La portlandite peut être plus concentrée dans la base du réacteur du fait de la faible efficacité de l'agitation. Loin de l'entrée de fluorure elles seraient ainsi indétectable par les mesures de pression)

2) Les particules de portlandite peuvent sédimenter dans le fût de l'alimentation (c'est-à-dire dans le cône inférieur du réacteur représenté en (Figure 2.11). Cette « boue » de portlandite ne pourrait alors plus être transportée vers le haut du réacteur et ne pourrait donc plus être considérée comme accessible aux fluorures.

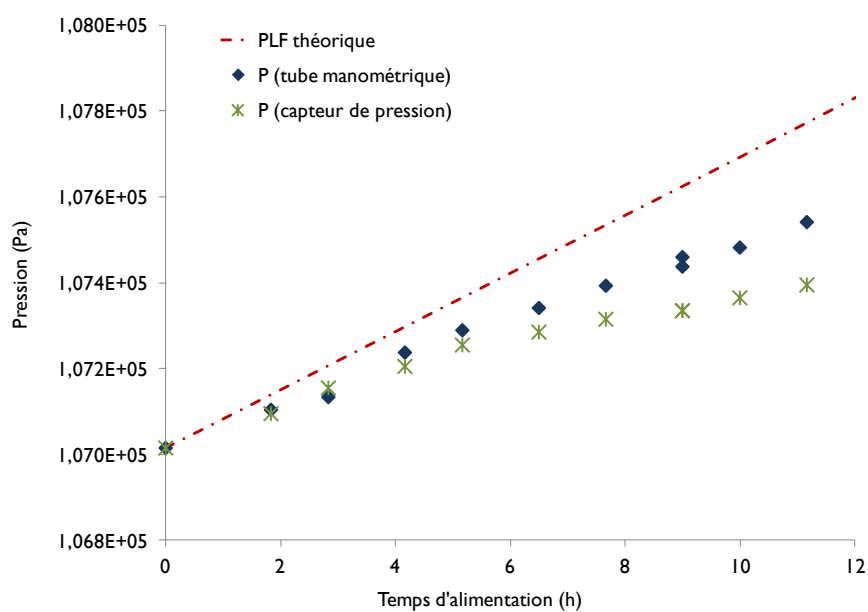


Figure 6.16 : Evolution de la pression à l'intérieur du lit fluidisé avec la montée en solide dans le réacteur et formation de fluorine. Comparaison entre les pressions mesurées et la pression théorique pour l'expérience LF9.

Comme nous avons vu plus haut, les différences entre la pression théorique et réelle sont minimales. Mais le fait que les erreurs soient régulières (i.e. elles ne sont manifestement pas aléatoires) prouve que de la portlandite n'est pas disponible pour la réaction, et qu'il faut en tenir compte dans le calcul du bilan de matière de l'opération. Au niveau industriel il est tout à fait envisageable de rencontrer le même type de problème en cas de mauvaise conception du système d'agitation. En d'autres termes, il est suggéré de porter un soin particulier au dimensionnement du dispositif d'agitation, sous peine de subir d'importantes pertes de rendement et, à moyen terme, un bouchage du pied du réacteur.

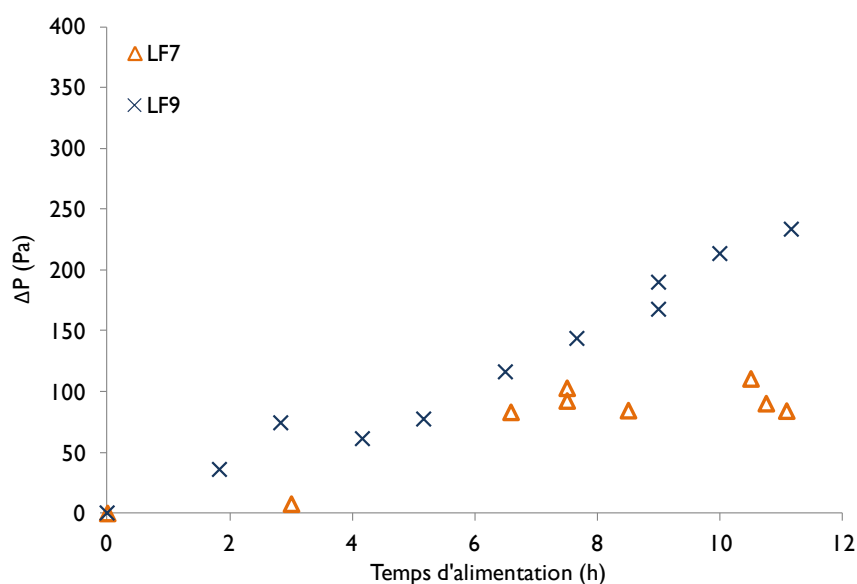


Figure 6.17 : Comparaison des différences entre la pression théorique et réelle (mesurée à partir du tube manométrique) obtenus pour les expériences LF7 et LF9.

Bien qu'ils ne permettent pas de lever le doute sur le fonctionnement hydrodynamique du lit, ces essais montrent qu'une installation très simple (un tube ouvert communiquant avec la base du réacteur) permet de fournir une indication utile de la masse de solide dans la partie active du réacteur, donc *in fine* de fournir à bon compte un critère de soutirage (parmi d'autres). La seule difficulté rencontrée dans la mise en œuvre d'un tel dispositif est la formation d'un bouchon de solide à la base du tube ; mais cette difficulté peut facilement être circonvenue par un design approprié du bas du tube.

#### 6.4.4. Expérience réalisée avec les réactifs Comurhex

Sachant que lors des essais réalisés par Comurhex le lit des particules n'est jamais arrivé à la vanne de recyclage, le protocole industriel a été comparé à celui qui a été mis en œuvre lors de notre étude. Les deux types de manipulations ayant été réalisés de la même manière jusqu'au soutirage, l'unique différence entre les expériences effectuées pourrait être attribuée aux réactifs. En effet, la potasse est introduite en solution chez Comurhex alors qu'elle est sous forme de pastilles à l'EMSE

De ce fait, une expérience a été réalisée avec les réactifs industriels afin de s'assurer qu'aucune impureté n'était responsable de la différence observée dans

le comportement du lit. Une impureté peut être capable, par exemple, de provoquer la floculation des grains ou d'avoir des effets cinétiques sur la cristallisation (nucléation, croissance ...)

La comparaison de ces expériences a surtout porté sur le temps nécessaire pour atteindre le premier soutirage (et en conséquence la MES) et sur la taille des grains obtenus ainsi que leur morphologie. Par rapport aux deux temps en question, il n'y a pas de changement entre les expériences réalisées avec les réactifs du laboratoire et les réactifs industriels. Après 12 heures d'alimentation environ, le premier soutirage est réalisé, comme pour les cas antérieurs. D'ailleurs, la MES obtenue, autour de 150 g/L, reste encore très inférieure à la valeur ciblée par Comurhex (500 g/L). Aussi, la valeur de la siccité obtenue, 55%, n'est pas identique aux essais effectués par Comurhex (58-59%), mais elle est égale à celle obtenue pour les expériences antérieures (55-56%).

Par rapport au solide obtenu lors de cette expérience, les particules produites ( $d_{50} = 6,25-7,73 \mu\text{m}$ ) sont plus petites que celles obtenues par Comurhex ( $d_{50} = 7,6 -10,2 \mu\text{m}$ ). La distribution des tailles des particules est représentée sur la Figure 6.18. En sachant que la  $d_{50}$  de la portlandite utilisée présentait une taille comprise entre 5 et 6  $\mu\text{m}$ , on peut affirmer que les grains formés ont pratiquement la même taille que les grains d'origine, la croissance n'est donc pas évidente dans ce cas.

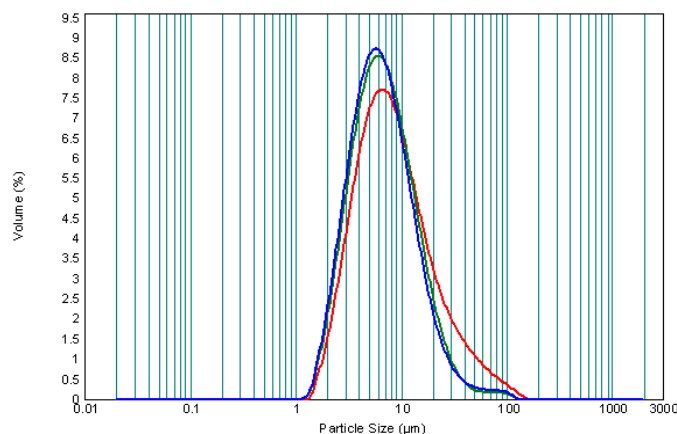


Figure 6.18 : Distribution des tailles des particules obtenues à la fin des expériences réalisées avec les réactifs EMSE.

Tableau 6.7 : Diamètre caractéristiques des particules obtenues avec les réactifs Comurhex.

|                | d <sub>10</sub> (μm) | d <sub>50</sub> (μm) | d <sub>90</sub> (μm) |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| — sans US      | 3,12                 | 7,73                 | 27,14                |
| — 2 min US     | 2,83                 | 6,55                 | 17,16                |
| — (2*2) min US | 2,75                 | 6,25                 | 16,50                |

La morphologie des particules obtenues diffère de celle des particules obtenues par Comurhex lors des essais en 2009. Dans la Figure 6.19, on ne parvient pas à identifier les cubes de fluorine, le faciès le plus fréquent. Il est très important de préciser que dans les images prises au MEB nous n'arrivons pas à identifier les formes de la portlandite d'origine, mais les particules présentes sont bien converties en fluorine, comme l'indique le diffractogramme de DRX de la Figure 6.20.

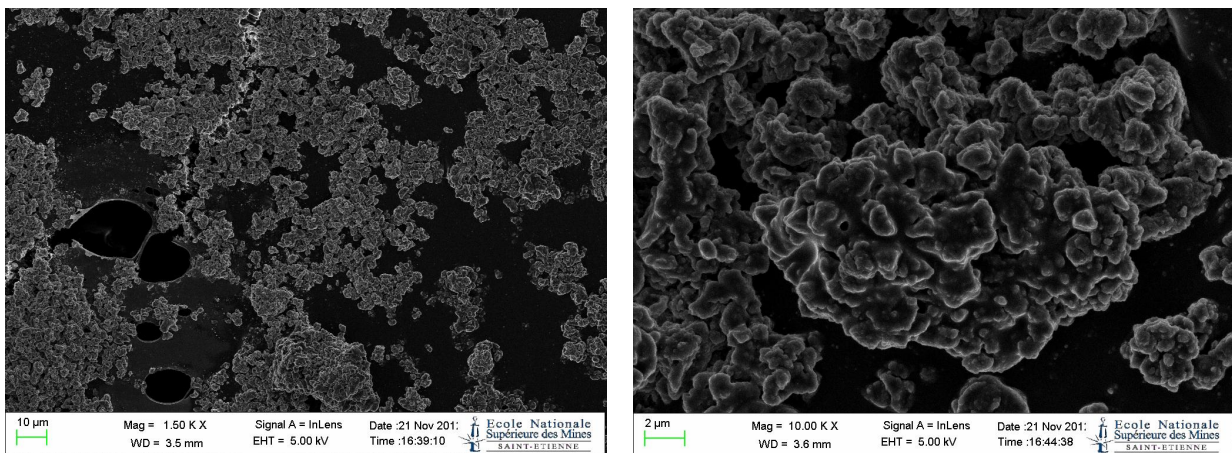


Figure 6.19 : Images prises au MEB pour les solides obtenus à la fin d'expérience réalisée avec les réactifs Comurhex.

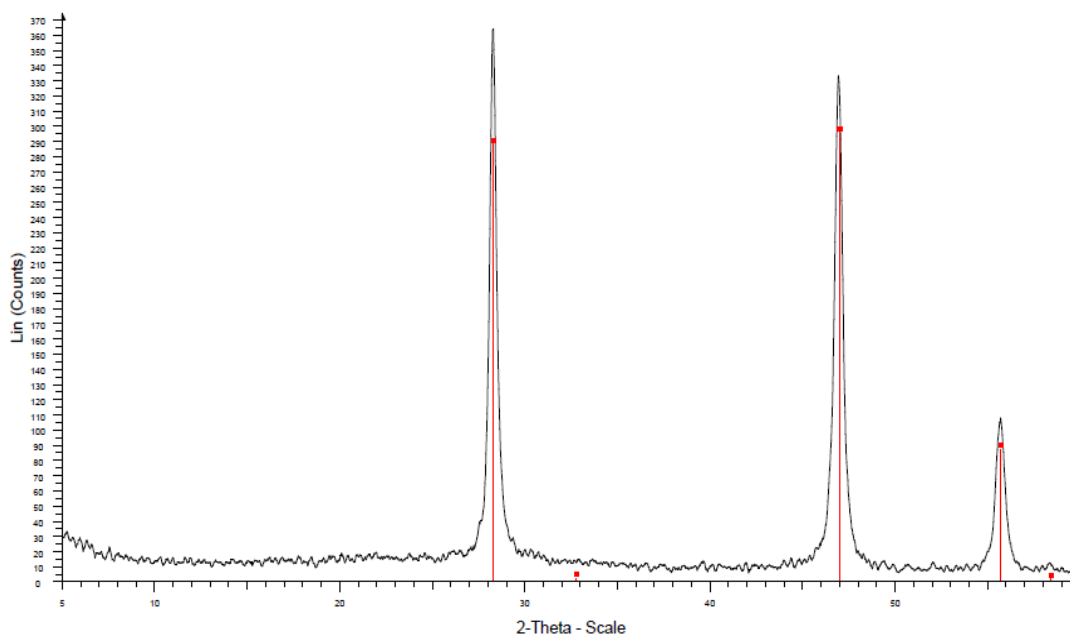


Figure 6.20 : Analyse effectuée en DRX sur le solide obtenu à partir des réactifs Comurhex.

En résumé, indépendamment des réactifs utilisés (Comurhex et EMSE), le mini pilote à lit fluidisé a présenté le même comportement hydrodynamique lors de toutes les expériences réalisées. Il semble que le dimensionnement du fluidiseur n'était pas adapté à la taille des particules du réactif solide (portlandite) et des produits obtenus (fluorine). Ainsi, la vitesse de fluidisation préconisée par Comhurex semble être surestimée. Même en baissant la vitesse de fluidisation, cela ne peut pas éviter l'existence des fines à la surverse, comme exposé antérieurement.

Les expériences effectuées sur le grand pilote à lit fluidisé montrent que les résultats obtenus sont très prometteurs, de même que les résultats obtenus lors des expériences effectuées sur le mini-pilote à Comurhex.

Néanmoins, on peut remarquer que le mini-pilote n'a été pas conçu comme le grand pilote. Tout d'abord, le grand pilote possède un décanteur supplémentaire. En outre, le ratio entre les diamètres de la colonne et celui du décanteur est différent : 0,36 pour le grand pilote et 0,5 pour le mini pilote. Cette différence va évidemment conduire à différentes vitesses de fluidisation au-dessus de la colonne, comme représenté sur la Figure 6.21

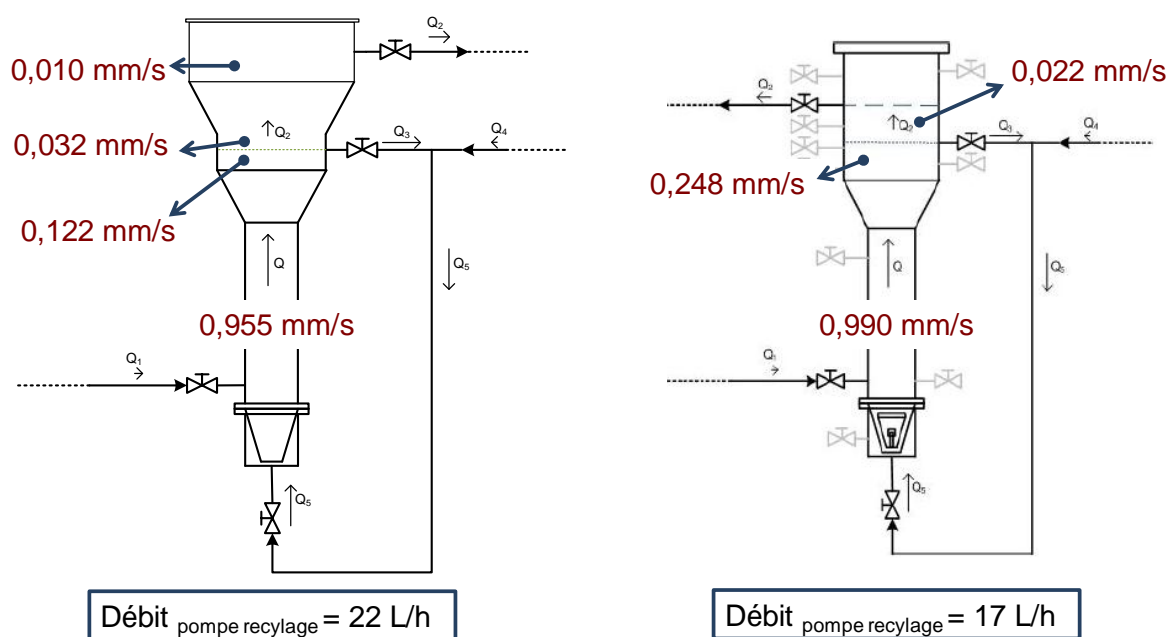


Figure 6.21 : Schéma de la répartition des vitesses de fluidisations dans les deux réacteurs à lit fluidisé.

Avec le grand pilote il semble plus facile de contenir le lit des particules hors de la partie de la surverse. Le deuxième décanteur peut assurer un tel rôle car il permet de casser la vitesse, et les vitesses de fluidisation au-dessus de la colonne sont moins importantes. Comme on peut mieux contenir le lit de particules, la MES devrait être plus importante et cela devrait normalement contribuer à la croissance du solide.

#### 6.4.5. Suggestions d'amélioration du procédé à partir des observations effectuées pendant les expériences

Les discussions qui seront menées dans les prochains paragraphes sont basées sur des observations faites pendant les expériences effectuées dans le mini-pilote à lit fluidisé. Ces observations sont faites uniquement pour informer Comurhex des problèmes que nous avons rencontrés au cours de nos expériences ; dans certains cas nous suggérons des actions à mettre en place pour résoudre ces problèmes.

La première difficulté est la formation d'un bouchon solide de portlandite dans la tuyauterie après chaque arrêt du débit de la mise en suspension. Pour éviter ce problème, nous suggérons un rinçage de la tuyauterie à chaque arrêt

avec une suspension claire de KOH ou d'eau. L'acide peut également être une bonne solution, mais celle-ci nécessite ensuite d'utiliser une solution de KOH afin de le neutraliser. Dans la même problématique, nous avons vérifié lors d'une coupure de courant, que toute la boue avait sédimenté. Dans ce cas, nous n'avons pas pu réussir à la remettre en suspension quelques heures après. Le problème ne s'est pas reproduit par la suite mais pour éviter qu'une telle situation se produise à Comurhex, nous recommandons la mise en place d'un système d'agitation secondaire alimenté par un générateur d'énergie indépendant de l'alimentation électrique générale. Un tel système peut également être adapté au fût contenant la suspension de portlandite.

Les positions des alimentations de l'effluent fluoré et de la suspension de portlandite ne semblent pas être dans une configuration optimale. L'entrée d'effluent fluoré est au-dessus de l'entrée de solide frais. Or l'effluent fluoré a tendance à monter dans le réacteur et ne sera donc pas instantanément en contact avec le solide frais, c'est peut être la cause principale pour laquelle nous n'avons jamais obtenu la concentration en fluorure souhaitée à la surverse du réacteur (voir en annexe). Cette conclusion est suggérée par l'observation d'un « fil » d'effluent fluoré frais proche de la paroi du réacteur et d'une accumulation de solide dans le cône du réacteur (partie plus basse du réacteur). De plus, l'entrée d'effluent est très riche en fluorure, ce qui améliore sa consommation au cours de l'expérience, d'autant plus si de la portlandite fraîche est disponible. Par contre, pour cette nouvelle configuration il faudra repenser les débits des alimentations. En effet, si l'effluent fluoré rentre avec une vitesse très élevée, cela aura pour conséquence de le laisser monter directement à la surverse avant de réagir avec la portlandite. Malheureusement, faute de temps, nous n'avons pas essayé la configuration inverse à celle proposée par Comurhex. Cependant, nous suggérons de tester cette proposition afin d'améliorer le procédé.

Pendant nos expériences, nous avons toujours une surverse turbide, comportant des petites particules, comme nous l'avons expliqué antérieurement. Pendant ce travail, nous avons pensé quelques fois à étudier l'effet des floculants, mais cette idée a été abandonnée. Premièrement, parce que nous pensons qu'il n'est pas recommandé de floculer la portlandite avant qu'elle soit mise dans le réacteur. Ensuite parce que nous risquons d'avoir des



objets particulaire plus gros, mais qui ne seront pas constitués de portlandite pure. La réaction ne se fera peut être donc pas de la même manière qu'avant à cause de la chimie du floculant. Enfin, si la taille de la particule est plus grande, le remplacement minéral sera plus lent, nous aurons donc un ralentissement de la réaction plus important. Ainsi, nous conseillons, dans le cas où Comurhex souhaiterait introduire des floculants dans le procédé, de le faire avec la suspension diluée qui est en surverse après qu'elle soit sortie du réacteur, car ces particules ne seront certainement plus que de la fluorine et ne seront plus utiles pour la réaction.

Enfin, nous avons observé que les liquides qui circulent dans le système sont très corrosifs ( $\text{pH}=14$ ) et que leur mise en contact avec l'acier a des effets indésirables. Nous recommandons une inspection périodique des raccords, des joints et des pièces de serrage, afin de vérifier leur état.

#### **6.4.6. Ebauche du suivi en ligne des événements à l'intérieur du réacteur pilote**

Aujourd'hui les techniques de suivi en ligne sont de plus en plus utilisées pour un meilleur contrôle des procédés. La plupart de ces techniques exige qu'au moins un des composants de l'appareil de mesure soit en contact direct avec le milieu du système. Dans notre cas, comme nous l'avons déjà souligné, le milieu est extrêmement agressif, du fait du  $\text{pH}$  14, et de la concentration des ions fluor en solution. Ces deux contraintes nous obligent à éliminer la possibilité d'un suivi en ligne par un capteur intrusif.

L'Emission Acoustique commence à être relativement bien explorée dans le domaine des procédés, pour le suivi de corrosion, de fissuration, d'endommagement des matériaux par exemple. Peu d'application ont été rapportées dans le cas du suivi de la cristallisation en solution [61], contrairement aux procédés d'enrobage et d'agglomération dans des réacteurs à lit fluidisé [62], [63]. Comme la technique est non invasive, la sonde n'est pas en contact direct avec le milieu basique. C'est pourquoi nous avons décidé d'évaluer l'émission acoustique lors d'une expérience de précipitation, en vue de la possibilité d'un suivi continu de l'émission acoustique du lit.

#### 6.4.6.1. L'émission acoustique [61], [64]

L'émission acoustique est une libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires générées pendant une rapide libération d'énergie causée par changement dans le matériau ou le milieu où est positionné un capteur d'acquisition. La source physique de l'émission est généralement un processus mécanique. L'application de l'émission acoustique dans le domaine de la cristallisation en batch présente un grand intérêt car pendant la cristallisation en solution le changement de phase s'accompagne de variations de volumes qui libèrent de l'énergie et, ainsi, émettent des ondes élastiques qui se propagent dans la phase continue [61] (l'eau chargée en potasse dans notre cas).

Les événements comme la nucléation, ou la croissance des cristaux produisent des signaux d'Emission Acoustiques qui sont transmis depuis la source physique à travers la suspension puis les parois du réacteur, jusqu'au capteur piezoélectrique où ils sont convertis en signal électrique. Le signal acoustique est enregistré, amplifié, filtré et traité avec un logiciel d'acquisition des données spécifiques. Certains paramètres globaux caractéristiques des ondes acoustiques peuvent être calculés « en temps réel » puis enregistrés et visualisés, comme le nombre de coups et l'énergie absolue intégrée. Cette dernière est donnée par l'intégrale du carré du signal de tension en sortie du capteur, divisé par la résistance de référence (10 k $\Omega$ ) pendant la durée du signal acoustique. L'énergie absolue intégrée donne une vision globale du phénomène pendant la cristallisation, elle est différente de l'énergie absolue des coups qui caractérise un événement élémentaire physique source de l'onde acoustique [64]. D'autres paramètres peuvent être utilisés pour caractériser l'émission acoustique [64]. Pour caractériser le niveau du signal acoustique dans le temps le paramètre utilisée est la racine de la valeur moyenne définie par :

$$\bar{p}_{\text{rm}} = \sqrt{\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} p(t)^2 dt}$$

Avec  $p(t)$  la pression de la magnitude de l'onde continue acoustique entre les temps  $t_1$  et  $t_2$ . Cette équation peut aussi être appliquée en utilisant des termes du voltage. D'un point de vue pratique,  $p(t)$  est évalué comme un voltage

électrique  $u(t)$  émis par un transducteur acoustique et amplifié par un dispositif de détection de manière à  $u(t) \propto p(t)$ .

L'amplitude est définie comme le voltage maximal du signal d'émission acoustique divisé par le voltage de référence du capteur qui est égal à  $1\mu V$  dans notre cas :

$$A_{dB} = 20 \log \left( \frac{u_{\max}}{u_{\text{ref}}} \right)$$

La fréquence moyenne  $\bar{f}$  est définie comme la moyenne du ratio entre le nombre des coups ( $n$ ) et la durée du bruit ( $d$ ), il ne s'agit donc pas d'une véritable fréquence puisque le signal n'est pas périodique :

$$\bar{f} = \frac{n}{d}$$

Le pic de fréquence (kHz) est défini comme le point du spectre de Fourier auquel le maximum de magnitude est observé. La fréquence centroïde  $\tilde{f}$  (kHz) est le barycentre des fréquences calculé à partir de la somme des fréquences pondérées par la magnitude de l'onde.

$$\tilde{f} = \frac{\sum_i f_i E_i}{\sum_j E_j}$$

L'énergie absolue est définie à partir de l'intégration de la tension de sortie  $u(t)$  du transducteur,  $\alpha$  inversement proportionnel à la résistance électrique du circuit mesuré :

$$E_{\text{abs}} = \alpha \int u(t)^2 dt$$

L'énergie absolue accumulée est obtenu par l'intégration de l'énergie absolue entre la période de temps  $\tau = 0 - t$  :

$$\int E_{\text{abs}}(t) = \int_0^t E_{\text{abs}}(\tau) d\tau$$

#### 6.4.6.2. Suivi des événements dans le réacteur à lit fluidisé avec l'émission acoustique

Le capteur d'émission acoustique a été mis en place au-dessus de l'injection de la suspension et de la décharge de boue, comme montre la Figure 0.19. Le capteur est fixé en contact relativement serré avec la paroi du réacteur. Pour améliorer la transmission des ondes acoustiques de la graisse de couplage est appliquée sur la surface de contact entre le capteur et le réacteur. Le capteur peut ainsi détecter à l'intérieur du réacteur des émissions éventuellement produites par la précipitation et par tous les processus secondaires tels que l'agitation de la suspension, les chocs des particules sur les parois, etc.

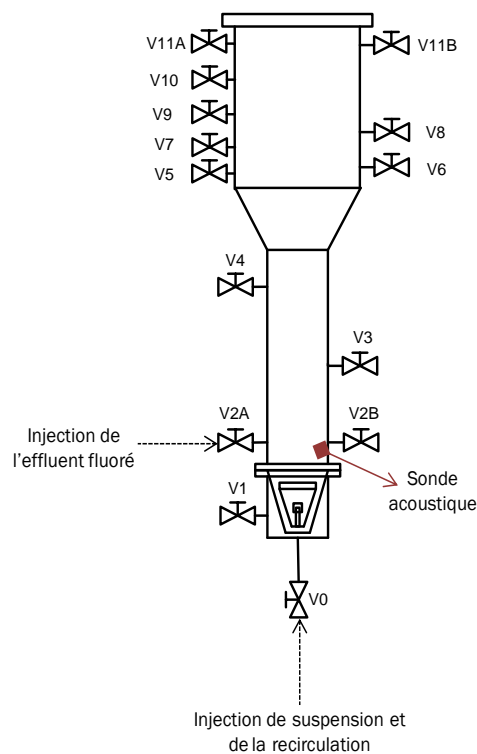


Figure 6.22 : Positionnement de la sonde d'émission acoustique

L'émission acoustique fournit plusieurs types d'informations qui peuvent être explorées, comme par exemple : les coups, l'énergie, la fréquence, etc. Une étude préliminaire de la technique a été effectuée dans le cadre de la précipitation en lit fluidisé qui fait l'objet de ce travail ; nous nous sommes limités à analyser le nombre de coups cumulé.

L'émission acoustique a été enregistrée pendant l'expérience réalisée avec les réactifs du laboratoire et avec une vitesse de recirculation de 6,5 L/h. Par coïncidence, cette expérience correspond à celle où l'on a obtenu des particules plus grosse. Malheureusement, pour l'expérience réalisée avec les réactifs Comurhex la sonde d'émission acoustique n'a été pas mise en place pour des raisons logistiques du laboratoire.

L'acquisition des données a démarré quelques minutes après la mise en route de l'installation. Tous les événements extérieurs (prélèvements, arrêt d'alimentation et soutirage de boue) effectués sur le réacteur ont été notés. En fin d'expérience ceux-ci ont été repérés sur la courbe des coups accumulés enregistrés. Dans la courbe des coups accumulés on cherche à trouver des variations qui pourraient être associées à différentes étapes de la précipitation. Certains changements dans l'allure de la courbe correspondront bien sûr à des événements extérieurs mais il s'agit de déterminer si le processus de cristallisation est susceptible de produire des événements détectables. La courbe des coups accumulés représentée sur la Figure 6.23 montre un changement d'allure survenu pendant le weekend. Pendant le weekend, le réacteur est resté en recirculation mais il n'y a pas d'alimentation ni d'événements extérieurs. La courbe du nombre de coups cumulés montre que la différence de fonctionnement est effectivement traduite par une réduction sensiblement constante du nombre de coups. Cette réduction se traduit par une réduction de la pente de l'intégrale des coups.

A ce stade de l'étude nous pouvons seulement affirmer que le suivi par l'Emission Acoustique pourrait être possible puisque l'émission est représentative de l'activité du réacteur, même si celle-ci, a priori, demanderait à être étudiée et corrélée aux différentes étapes et/ou aux incidents susceptibles de se produire pendant le fonctionnement.

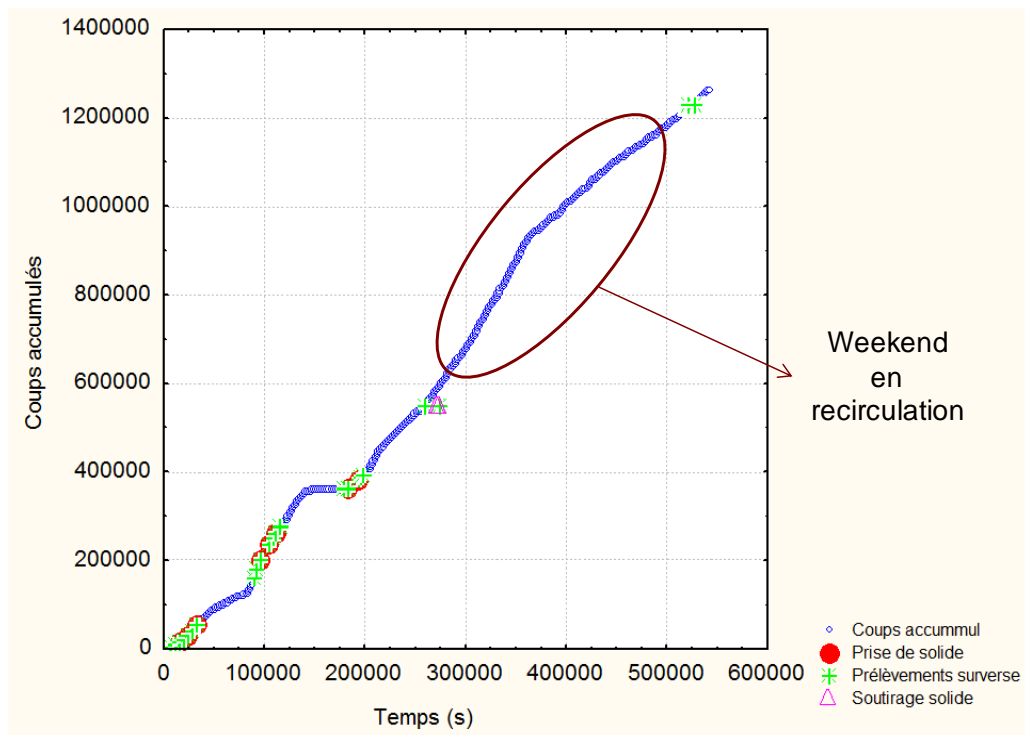


Figure 6.23 : Nombre de coups accumulés (accumulation des chocs détectés) au cours du temps.

#### 6.4.7. Conclusions sur les expériences réalisées sur le réacteur à lit fluidisé

Les expériences en réacteur à lit fluidisé n'ont pas donné les résultats attendus par Comurhex vis-à-vis de leurs résultats antérieurs. D'abord, il faut prendre en compte le fait que le mini-pilote à lit fluidisé n'est pas homothétique du réacteur industriel, en particulier parce qu'il ne comporte qu'un décanteur unique. Pendant son dimensionnement, les rapports maintenus entre les différentes parties du réacteur sont donc différents des rapports fixés pour le grand pilote. La théorie des réacteurs à lit fluidisé a montré que les résultats « décevants » n'étaient pas dus à une mauvaise manipulation.

En revanche, seule une expérience réalisée sur le mini-pilote à lit fluidisé s'est avérée cohérente avec les anciennes campagnes expérimentales, bien que cela soit en contradiction avec la théorie. En tous cas, cette expérience liée à l'expérience de Comurhex avec les lits fluidisés dans d'autres projets a permis

de proposer un mécanisme qui pourrait être responsable de la croissance des grains.

De toute façon, si des expériences complémentaires sont programmées pour mieux comprendre la formation de la fluorine en lit fluidisé, il est recommandé de réaliser ces expériences sur le grand pilote en utilisant les techniques et les protocoles de caractérisation développés dans cette thèse.

## Conclusions et perspectives

---

L'objectif primordial de ce travail a été de comprendre les mécanismes en jeu lors de la formation de la fluorine en milieu fortement basique, puis d'établir un modèle cinétique. La construction d'un modèle cinétique a exigé la mise à jour préalable des solubilités des solides dans le système. Pour cela, une étude thermodynamique a été réalisée avec le système KOH-Ca-C-F pour établir un modèle de spéciation capable de décrire les équilibres des solides avec la solution.

Les expériences réalisées pendant l'étude thermodynamique se sont surtout heurtées à la difficulté d'analyser des teneurs très basses en Ca ( $10^{-5}$  m) dans des solutions très concentrées en KOH. Néanmoins, les résultats obtenus lors de ces expériences ont permis l'ajustement d'un modèle thermodynamique capable de prédire la solubilité des solides (en particulier la portlandite et la fluorine) pour des concentrations en KOH jusqu'à 200 g/kg.

Parmi les modèles de spéciation disponibles, des modèles de Debye-Hückel étendu (b-dot) et Pitzer ont été testés. L'ajustement aux données expérimentales (anciennes et nouvelles) est bon pour les deux types de modèles pour les concentrations en KOH inférieures à 0,5 μm. En revanche, à forte concentration en KOH ( $> 1$  molal) le modèle Debye-Hückel étendu sous-estime les concentrations de fluor dissous à l'équilibre portlandite-fluorine, contrairement au modèle de Pitzer qui les estime correctement. Néanmoins, la concentration en calcium dissous dans les expériences indique un excès de calcium par rapport aux valeurs prédites par les modèles de Pitzer. En conséquence, un ajustement des coefficients d'interactions publiés entre  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  a été proposé.

D'une manière générale, l'augmentation de la concentration en KOH augmente la solubilité de la calcite et de la fluorine et diminue la solubilité de la portlandite. A partir des résultats obtenus pour le domaine saturé en portlandite, on a pu vérifier que la température n'a que peu d'influence sur la solubilité de la portlandite et que celle-ci est peu sensible à l'activité des anions autres que  $\text{OH}^-$ .



Le modèle thermodynamique permet de caractériser le fonctionnement optimal du réacteur à lit fluidisé en termes de concentrations. A partir des courbes d'équilibre portlandite-calcite-fluorine déterminées pendant ce travail, la concentration minimale (optimale) en fluor à la surverse peut être déterminée à la température et à la concentration en KOH souhaitée. Le modèle thermodynamique a permis aussi d'évaluer le fonctionnement du pilote à lit fluidisé lors des campagnes expérimentales réalisées par Comurhex en 2008. Deux difficultés ont été diagnostiquées dans ces essais :

- ❖ La composition des solutions dans la partie supérieure du lit fluide n'était pas saturée en portlandite, et de ce fait le rabattement du fluor n'a pas été optimal, car la teneur en fluor à l'équilibre avec la fluorine augmente beaucoup quand le fluide n'est pas saturé en portlandite.

- ❖ Par ailleurs, ce déficit (local) de portlandite en suspension a entraîné la conversion du carbonate solide en fluorine, avec pour conséquence une augmentation sévère du carbonate en solution à la surverse du réacteur. Lorsque cette solution est mélangée avec de la portlandite fraîche et réinjectée à la base du réacteur, sa concentration en carbonate dissous diminue brutalement, et le carbonate solide reprécipite en formant des fines indésirables.

Globalement, l'accumulation de carbonate dissous dans le pilote est un indicateur de dysfonctionnement car il va de pair avec une solution de surverse sous-saturée en portlandite et un rabattement non optimal du F. Il doit donc être analysé périodiquement, avec la teneur en F de la surverse.

Le modèle thermodynamique établi couvre les conditions industrielles du procédé et fournit des prévisions correctes, mais il présente quelques limitations. Les domaines très riches en fluorure et/ou en carbonate dissous n'ont été pas explorés, et s'il s'avérait nécessaire de le faire (par exemple pour étudier la conversion de calcite en fluorine), des coefficients d'interaction entre anions devraient probablement être introduits. Pour les ajuster, il faudrait alors reprendre l'expérimentation dans des solutions proches de la saturation en solides très solubles (KOH, KF et  $K_2Ca(CO_3)_2$ ).

La compréhension des mécanismes mis en jeu pendant la réaction a été explorée en réacteur agité à partir d'expériences par mélange progressif et par mélange rapide des réactifs, la portlandite étant introduite soit sous forme de suspension, soit sous forme de solide massif (pastille pressée).

Les expériences effectuées par mélange progressif des réactifs ont montré que la formation de fluorine est rapide quand la concentration des réactifs est importante. Du point de vue industriel ce résultat est important car dans le procédé défini par Comurhex les réactifs sont toujours concentrés. En revanche, la construction d'un modèle dans ce cas n'est plus possible car la cinétique réactionnelle, très rapide, est « masquée » par la vitesse d'introduction des réactifs.

Les expériences par mélange rapide (*free drift*) ont permis d'obtenir des cinétiques mesurables. Lorsque la cinétique de réaction est mesurable, elle est affectée dans une certaine mesure par la concentration en KOH de la solution. Aux premiers instants de la réaction, celle-ci est d'autant plus rapide que la teneur en KOH est basse ; par la suite, les différences de comportement s'estompent, et l'évolution à plus long terme (heures) ne semble plus affectée par le titre en KOH.

Comme prévu, la vitesse de réaction augmente mécaniquement avec le rapport molaire Ca/F (i.e. portlandite/F) du mélange initial, du fait de l'accroissement de la surface réactive disponible. Néanmoins, pour une partie importante des expériences, le rapport Ca/F de la suspension ne correspond pas à celui du mélange initial : une fraction importante de la portlandite initiale reste sédimentée dans le réacteur en dépit de l'agitation, et la réaction n'est pas complète sur le long terme.

Pour essayer de comprendre l'effet de l'écart à l'équilibre de la fluorine sur la réaction à surface réactive constante, une expérience de décrochement a été effectuée. On a pu observer que la réaction était relancée par une alimentation ponctuelle en fluorure, y compris dans le cas où la réaction est en phase de ralentissement. Par ailleurs, la consommation par le fluorure injecté, du calcium en solution montre que la portlandite résiduelle n'est pas tout à fait disponible. Ce résultat était prévisible puisque l'essentiel de la portlandite se trouve alors enrobé par une couche de fluorine. Cette dernière limite évidemment la diffusion des réactifs vers l'intérieure des solides.

Pour toutes les expériences cinétiques réalisées, les solides obtenus ont quasiment la même morphologie et la même taille que la portlandite initiale : la réaction progresse essentiellement par remplacement de la portlandite, et la croissance à partir de la solution reste un phénomène marginal. Ceci n'a rien de

surprenant compte tenu de la très faible solubilité de la portlandite dans KOH concentré.

L'ensemble de ces résultats a permis d'établir un modèle de conversion de la portlandite en fluorine basé sur un schéma à cœur rétrécissant avec limitation diffusive dans couche de fluorine formée. Ce modèle simple permet de déterminer la taille initiale des particules et la diffusivité effective par ajustement des paramètres aux données expérimentales sur le rabattement du F au cours du temps. Le modèle ne comporte que deux paramètres ajustables : le nombre des particules et une diffusivité effective de F-. L'identification de ces deux paramètres à l'aide de techniques numériques d'optimisation conduit à une estimation du rayon initial des grains de 10  $\mu\text{m}$  (calculé à partir du nombre de particules estimé) et du coefficient de diffusion « global » impliqué de  $1,73 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces valeurs ont été déterminées à partir de l'ajustement des prédictions du modèle aux données des expériences effectuées dans KOH à la concentration de 100 g/kg eau.

Des expériences ont ensuite été conduites dans le mini-pilote à lit fluidisé pour tester la capacité du procédé continu à faire croître les grains, ce qui n'a pas pu être obtenu avec le réacteur batch. Ces expériences en mini-pilote à lit fluidisé n'ont pas eu les résultats escomptés, ni du point de vue des concentrations de solides en suspension (180 g/L pour une valeur attendue de 500 g/L), ni du point de vue du grossissement des grains, qui ont environ la même taille que ceux obtenus en batch.

Le design du mini-pilote à lit fluidisé, qui a été dimensionné avec un unique décanteur risque de fausser les interprétations et extrapolations des résultats acquis sur cet équipement. De plus, les rapports maintenus entre les différentes parties du réacteur ne respectent pas les règles de similarité dimensionnelles habituelles en génie des procédés, notamment en ce qui concerne les rapports choisis pour le grand pilote. Les mauvais résultats obtenus ont pu être expliqués par la théorie de la fluidisation. Une seule expérience sur le mini-pilote à lit fluidisé s'est avérée cohérente avec les anciennes campagnes expérimentales, mais les résultats obtenus sont en contradiction avec la théorie. En tout cas, cette expérience liée à l'expérience de Comurhex en matière de lit fluidisé a contribué à déchiffrer le mécanisme qui pourrait être responsable de la croissance des grains. Ce résultat, joint à l'expérience de Comurhex dans le

domaine des lits fluidisés a contribué à la compréhension du mécanisme qui peut être responsable de la croissance des grains.

Nous n'avons pas exploré l'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé. Néanmoins, nous avons essayé de comprendre certains aspects de l'hydrodynamique du pilote grâce à des mesures de pression. Nous avons comparé la pression mesurée avec la pression théorique déterminée à partir du débit de la pompe alimentant le réacteur en suspension. Cette comparaison suggère que de la portlandite a pu sédimenter soit dans le fût d'alimentation ou dans la partie basse du réacteur (endroit où nous ne mesurons pas la pression). Ceci est mis en évidence par deux expériences réalisées sur le réacteur où un rendement plus faible de la réaction s'est avéré lié à un écart plus grand entre la pression théorique et la pression réelle. A nouveau, les mesures démontrent la difficulté de préparation de la suspension de portlandite et l'enjeu que représente le fait de remettre en suspension le solide après arrêt de l'agitation. Ce point semble très important quant au développement du procédé Comurhex car il peut avoir un effet considérable sur l'efficacité du rabattement des fluorures. La sédimentation indésirable de portlandite a pour effet de fausser le rapport Ca/F de la suspension. Du point de vue du rabattement du fluor, le résultat est médiocre, car la solution s'équilibre avec la fluorine seule et non avec fluorine et portlandite, alors que celle-ci est excédentaire dans le réacteur. Ce point semble très important pour la conduite du procédé Comurhex car c'est lui qui va influencer le rabattement du fluorure.

L'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé reste encore à explorer. Ce type d'étude peut être utile pour mieux comprendre le procédé et ses limitations. Un enjeu important d'une telle étude serait de mieux comprendre la formation de la fluorine dans le réacteur à lit fluidisé ainsi que les processus conduisant à la croissance des solides. De toute façon, si d'éventuelles études ultérieures sont effectuées, on peut recommander d'utiliser le grand pilote.



## Références bibliographiques

---

- [1] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, 2003.
- [2] W. Voskuil, *Minerals in World Industry*, First Edition. McGraw-Hill, 1955.
- [3] R. E. Kirk, D. F. Othmer, J. I. Kroschwitz, et M. Howe-Grant, *Encyclopedia of chemical technology*, 4th edition., vol. 11. J. Wiley, 1991.
- [4] C. Palache, H. Berman, et C. Frondel, *The system of mineralogy*, 7th éd., vol. II. USA: Wiley, 1951.
- [5] A. M. Bateman, *Economic mineral deposits.*, 2nd éd. USA: Wiley, 1950.
- [6] « <http://www.minerals.net/mineral/fluorite.aspx> ». .
- [7] W. A. Deer, R. A. Howie, et M. A. Zussman, *Rock-forming minerals*, vol. Vol.5 Non Silicates. London: Longmans, Green and Co Ltd, 1963.
- [8] « [http://www.metafysica.nl/turing/preparation\\_3dim\\_3.html](http://www.metafysica.nl/turing/preparation_3dim_3.html) ». .
- [9] « [http://www.spathfluor.com/\\_open/op\\_fr/op\\_fr-general/histoire.htm](http://www.spathfluor.com/_open/op_fr/op_fr-general/histoire.htm) ». .
- [10] R. Aldaco Garcia, « Control de fluoruros con recuperación de producto », Universidad de Cantabria, Santander, 2005.
- [11] S. Blard, « Les techniques de traitement des eaux chargées en arsenic, fluor et plomb », Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, Paris, déc. 2005.
- [12] A. Mesdaghinia, K. A. Vaghefi, A. Montazeri, M. R. Mohebbi, et R. Saeedi, « Monitoring of fluoride in groundwater resources of Iran », *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 84, n° 4, p. 432-437, avr. 2010.
- [13] R. Aldaco, A. Garea, et A. Irabien, « Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor », *Water Research*, vol. 41, n° 4, p. 810-818, févr. 2007.
- [14] R. Aldaco, A. Garea, I. Fernández, et A. Irabien, « Resources reduction in the fluorine industry: fluoride removal and recovery in a fluidized bed crystallizer », *Clean Techn Environ Policy*, vol. 10, n° 2, p. 203-210, mai 2008.
- [15] C. Y. Tai, P. C. Chen, et T. M. Tsao, « Growth kinetics of CaF<sub>2</sub> in a pH-stat fluidized-bed crystallizer », *Journal of Crystal Growth*, vol. 290, n° 2, p. 576-584, mai 2006.
- [16] R. Aldaco, A. Irabien, et P. Luis, « Fluidized bed reactor for fluoride removal », *Chemical Engineering Journal*, n° 107, p. 113-117, 2005.

- [17] A. Garea, R. Aldaco, et A. Irabien, « Improvement of calcium fluoride crystallization by means of the reduction of fines formation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 154, p. 231-235, 2009.
- [18] *Crystallization technology handbook*, 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [19] M. Yang, T. Hashimoto, N. Hoshi, et H. Myoga, « Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite », *Water Research*, vol. 33, n°. 16, p. 3395-3402, nov. 1999.
- [20] E. D. Glover et R. F. Sippel, « Experimental pseudomorphs: Replacement of calcite by fluorite », *The American Mineralogist*, vol. 47, p. 1156 - 1165, oct. 1962.
- [21] A. Putnis, « Mineral Replacement Reactions », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 70, n°. 1, p. 87-124, sept. 2009.
- [22] D. Amaraggi, « Rapport d'essai n°1 STEL COMURHEX 2 », Areva-COMURHEX: Contrôle de la Qualité et Recherche & Développement, Pierrelatte, juin 2008.
- [23] R. Ricolfi-Bouville, « Elimination du Fluor dans des Effluents Alcalins par Précipitation en Réacteur Pilote à Lit Fluidisé », Rapport de stage Ingénieur ENSIC, 2007.
- [24] D. Amaraggi, « Rapport d'essai n°3 STEL COMURHEX 2 », Areva-COMURHEX: Contrôle de la Qualité et Recherche & Développement, Pierrelatte, févr. 2010.
- [25] S. Sato, « A fluoride regeneration technology from wastewater by using granular calcium carbonate. », *Journal of Japan Society on Water Environment*, vol. 20, n°. 6, p. 391-396, 1997.
- [26] A. Putnis, « Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms », *Mineralogical Magazine*, vol. 66, n°. 5, p. 689-708, oct. 2002.
- [27] A. Putnis et C. V. Putnis, « The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, n°. 5, p. 1783-1786, mai 2007.
- [28] J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique: Conception et fonctionnement des réacteurs*. Paris: Tec & Doc - Lavoisier, 1993.

- [29] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, 3rd éd. New York: Wiley, 1999.
- [30] E. Reardon, « The calcite/portlandite phase boundary: enhanced calcite solubility at high pH », *Applied Geochemistry*, vol. 15, p. 327-335, mars 2000.
- [31] D. Amaraggi, « Dimensionnement du mini-pilote lit fluidisé pour le traitement des effluents de la STEL CXII ». Areva - COMURHEX: Service Contrôle de la Qualité et Recherche & Développement, 10-nov-2008.
- [32] M. R. Wright, *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*. John Wiley & Sons Ltd., 2007.
- [33] E. A. Guggenheim, *Thermodynamics: an advanced treatment for chemists and physicists*. North-Holland Pub. Co., 1949.
- [34] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, et J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2nd éd. Prentice Hall PTR, 1985.
- [35] G. M. Anderson, *Thermodynamics of Natural Systems*, 2<sup>e</sup> éd. Cambridge University Press, 2005.
- [36] R. Inchekel, « Développement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool- sels hydrocarbures », Ecole des Mines de Paris, 2008.
- [37] E. L. Shock, « <http://geopig.asu.edu/sites/default/files/slop98.dat> », 1998. .
- [38] C. M. Bethke et S. Yeakel, « The Geochemist's Workbench Release 8.0: Reaction Modeling Guide ». University of Illinois, 2010.
- [39] C. Harvie, N. Moller, et J. Weare, « The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to ionic strengths at 25°C », *Geochimica & Cosmochimica Acta*, vol. 48, p. 723-751, 1984.
- [40] C. Christov et N. Moller, « Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration and temperature », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, p. 1309-1331, mars 2004.
- [41] J. Duchesne, « Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions », *Cement and Concrete Research*, vol. 25, p. 1043-1053, juill. 1995.
- [42] N. Kubota, « Effect of Impurities on the Growth Kinetics of Crystals », *Crystal Research and Technology*, vol. 36, n° 8-10, p. 749-769, 2001.



- [43] N. Gherras et G. Fevotte, « On the use of process analytical technologies and population balance equations for the estimation of crystallization kinetics. A case study », *AIChE Journal*, vol. 58, n°. 9, p. 2650-2664, 2012.
- [44] P. M. Martins, F. Rocha, A. M. Damas, et P. Rein, « Unsteady-state inhibition of crystal growth caused by solution impurities », *CrystEngComm*, vol. 13, n°. 4, p. 1103, 2011.
- [45] M. Pijolat et M. Soustelle, « Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions », *Thermochimica Acta*, vol. 478, n°. 1-2, p. 34-40, nov. 2008.
- [46] A. C. Lasaga, *Kinetic theory in the Earth Sciences*. New Jersey: Princeton University Press,, 1998.
- [47] J. L. Houzelot, « Réacteurs chimiques polyphasés Couplage réaction/diffusion », *Techniques de l'ingénieur*, 2013.
- [48] H Muhr et E. Plasari, « Questions-réponses sur la précipitation en lit fluidisé », *La Lettre de PROGEPI*, n°. 4, janv-2005.
- [49] B. Courtaud, F. Auger, et J. Thiry, « Method for preparing uranium concentrates by fluidized bed precipitation, and preparation of UO<sub>3</sub> and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> by drying/calcining said concentrates », U.S. Patent US 2011/021200507-nov-2008.
- [50] C. Y. Tai, « Crystal growth kinetics of two-step growth process in liquid fluidized-bed crystallizers », *Journal of Crystal Growth*, vol. 206, n°. 1-2, p. 109-118, oct. 1999.
- [51] A. Irabien Gulias, A. Garea Vazquez, R. Aldaco Garcia, O. Pérez Barrio, et J. M. Saenz Rodrigo, « Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales con fluoruros mediante obtencion de fluoruro calcico sintético », U.S. Patent ES 2 270 70526-mai-2005.
- [52] L. Montastruc, « Modélisation et optimisation d'un réacteur en lit fluidisé de déphosphatation d'effluents aqueux », Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 2003.
- [53] F. Cabanes, « Déphosphatation des effluents: Précipitation et valorisation du phosphore », Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 2006.

- [54] L. Fernandez Moguel, « Modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé », Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [55] J. Sellami, « Conception, mise en oeuvre, développement et modélisation des réacteurs de précipitation utilisant des lits fluidisés », Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [56] K. Shakourzadeh, « Techniques de fluidisation », *Techniques de l'Ingénieur*.
- [57] G. Fevotte, « Milieux poreux et séparation solide-liquide », nov. 2010.
- [58] P. Trambouze, H. Van Landeghem, et J. P. Wauquier, *Les Réacteurs chimiques : De la conception à la mise en oeuvre*. Technip, 1984.
- [59] A. Haider et O. Levenspiel, « Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles », *Powder Technology*, vol. 58, n°. 1, p. 63-70, 1989.
- [60] D. Amaraggi, « Rapport d'essai n°2 STEL COMURHEX 2 », Areva-COMURHEX: Contrôle de la Qualité et Recherche & Développement, Pierrelatte, oct. 2008.
- [61] N. Gherras, E. Serris, et G. Fevotte, « Suivi en-ligne des procédés de cristallisation en solution en milieux pur et impur par émission acoustique », *Récents Progrès en Génie des Procédés*, n°. 101, 2011.
- [62] K. Naelapaa, P. Veski, J. G. Pedersen, D. Anov, P. Jørgensen, H. G. Kristensen, et P. Bertelsen, « Acoustic monitoring of a fluidized bed coating process », *International Journal of Pharmaceutics*, n°. 332, p. 90-97, 2007.
- [63] C. A. M. Silva, J. J. Butzge, M. Nitz, et O. P. Taranto, « Monitoring and control of coating and granulation processes in fluidized beds - A review », *Advanced Powder Technology*, p. 16, avr. 2013.
- [64] N. Gherras, E. Serris, et G. Fevotte, « Monitoring industrial pharmaceutical crystallization processes using acoustic emission in pure and impure media », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 439, n°. 1-2, p. 109-119, déc. 2012.



## Annexes

---

### A.1. Protocoles de préparation des échantillons pour les analyses

#### A.1.1. Préparation des échantillons liquides pour analyse

- 1) Prélever l'échantillon à l'aide d'une seringue (sans latex, résistante au milieu fortement basique).
- 2) Filtrer le contenu de la seringue en utilisant par exemple un porte-filtre qui contient à l'intérieure un filtre de maille 0,22  $\mu\text{m}$  (aussi résistant au milieu).
- 3) Après filtration, diluer la partir liquide environ 10 fois avec de l'eau ultra pure et après fermer le flacon et secouer.

Les échantillons liquides après dilution peuvent être stockés et aussi analysées.

Dans ce travail les solutions ont été analysées à l'ICP-AES pour dosage de calcium et Chromatographie ionique pour le dosage de fluorure. Indépendamment de la technique utilisée il est indispensable d'utiliser l'étalonnage adéquat et de passer des solutions contrôles pendant chaque séance d'analyse. Les solutions contrôles sont composées par eau (ou solution de KOH à la même teneur que les échantillons après dilution si on veut connaître les effets de matrice qui provenaient des éléments ou des ions qui sont en majorité, comme le potassium) et des ajouts de solutions étalons des éléments ou ions à mesurer. Il est conseillé de préparer de solution contrôle pour faire plusieurs analyses et même peut être des campagnes expérimentaux.

#### A.1.2. Préparation des échantillons solides pour analyse

- 1) Après la filtration et préparation de l'échantillon liquide, remplir la seringue avec de l'éthanol et rincer le solide. Après quelques rinçages la

filtration devient plus difficile. Essayer de faire au moins trois rinçages, 5 sera idéale.

2) Après rinçage mettre le solide immédiatement dans un flacon (environ 50 mL) avec de l'éthanol et secouer jusqu'à le solide soit bien dispersé. Ce solide peut être analysé à la granulométrie laser ou visualisé au MEB.

3) Pour visualiser le solide au MEB il suffit de mettre une goutte de la suspension (après secouer) sur le scotch qui est sur le porte échantillon du MEB. Après que l'éthanol est évaporé l'échantillon est prêt pour la métallisation.

4) Au MEB et au Granulomètre Laser il faut que les grains analysés ont les mêmes caractéristiques que ceux en suspension, pour cela le protocole antérieur. Pour les techniques où il n'est pas nécessaire que les grains ont les mêmes caractéristiques quand sont en suspension (DRX et BET), après rinçage les solides peuvent être séchés.

## A.2. Protocole d'utilisation du mini-pilote à lit fluidisé

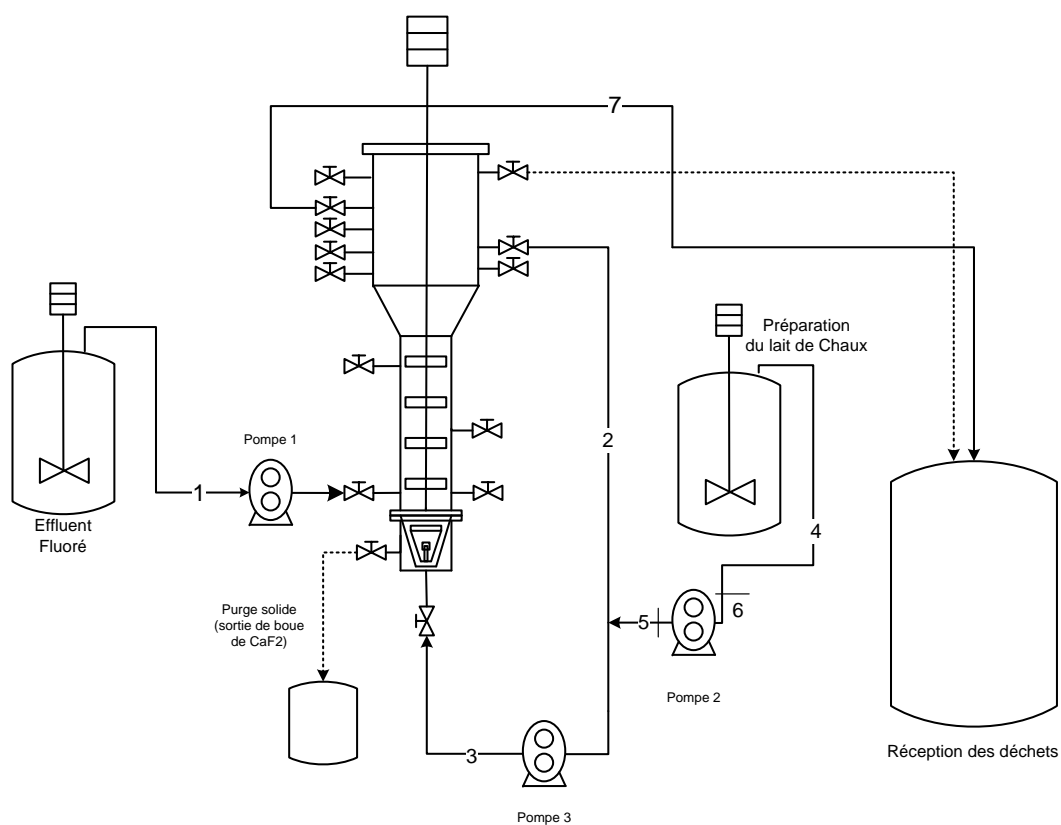


Figure A.1 : Schéma de l'installation utilisée.

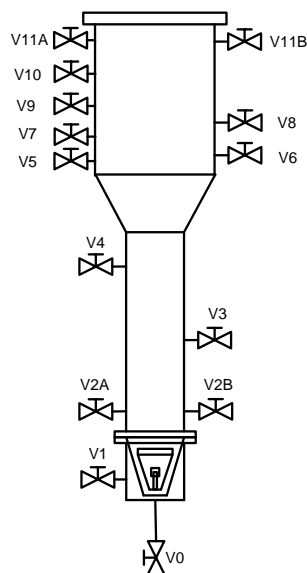


Figure A.2: Numération des vannes dans le réacteur à lit fluidisé.

### A.2.1. Étalonnage des pompes :

L'étalonnage des pompes a été fait avec les pompes positionnées sur l'installation, pour que toutes les pertes de charges puissent être prises en compte. Le réacteur a démarré rempli de l'eau (jusqu'à la vanne V10) pour l'étalonnage pour aider aux mesures effectuées.

#### A.2.1.1. Etalonnage de la pompe 1

Il suffit d'installer la pompe 1 sur l'installation, comme indiqué par la Figure A.19, puis on met la pompe en marche sur une position (1 à 10) avec toutes les vannes fermées sauf la vanne V2A et V10. On mesure pendant 10 minutes le volume de l'eau que sort par la vanne V10. Ci-dessus les volumes mesurés pendant l'étalonnage.

Tableau A.1 : Volumes mesurés pendant l'étalonnage de la pompe 1.

| Position | t (min) | V (mL) |
|----------|---------|--------|
| 10       | 10      | 220    |
| 10       | 10      | 220    |
| 5        | 10      | 120    |
| 5        | 10      | 120    |

Pour l'étalonnage on prendre en compte la position 0 de la pompe, que correspond au transfert d'aucun volume. La courbe d'étalonnage de la pompe 1 est la suivante :

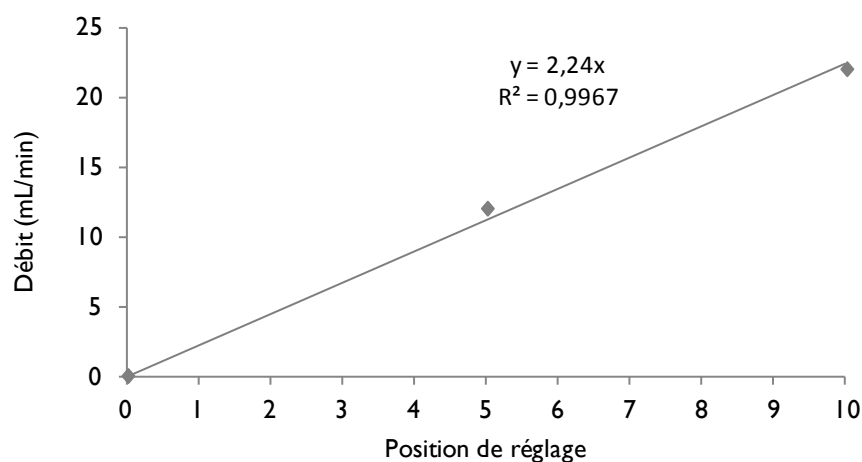


Figure A.3 : Courbe d'étalonnage de la pompe 1.

#### A.2.1.2. Etalonnage de la pompe 2

L'étalonnage de la pompe 2, il faut mettre la pompe 3 en marche en simultanée et fermer toutes les vannes sauf V0, V6 et V10. On met les pompes en marche et pour la position choisi on mesure le liquide que sort par V10 correspond au volume transféré par la pompe 2. Ci-dessus les volumes mesurés pendant cet étalonnage.

Tableau A.2 : Volumes mesurés pendant l'étalonnage de la pompe 2.

| Position 3 | Position 2 | t (min) | V (mL) |
|------------|------------|---------|--------|
| 210        | 160        | 10      | 410    |
| 210        | 160        | 10      | 410    |
| 210        | 50         | 10      | 130    |
| 210        | 50         | 10      | 130    |
| 210        | 25         | 10      | 70     |
| 210        | 25         | 10      | 70     |
| 100        | 50         | 10      | 130    |
| 100        | 50         | 10      | 130    |
| 300        | 50         | 10      | 130    |
| 300        | 50         | 10      | 130    |



Ces mesures montrent que la pompe 3 n'a aucune influence sur la quantité de volume transféré par la pompe 2. Ainsi, en prenant en compte que quand la pompe est arrêté aucun volume n'est transféré :

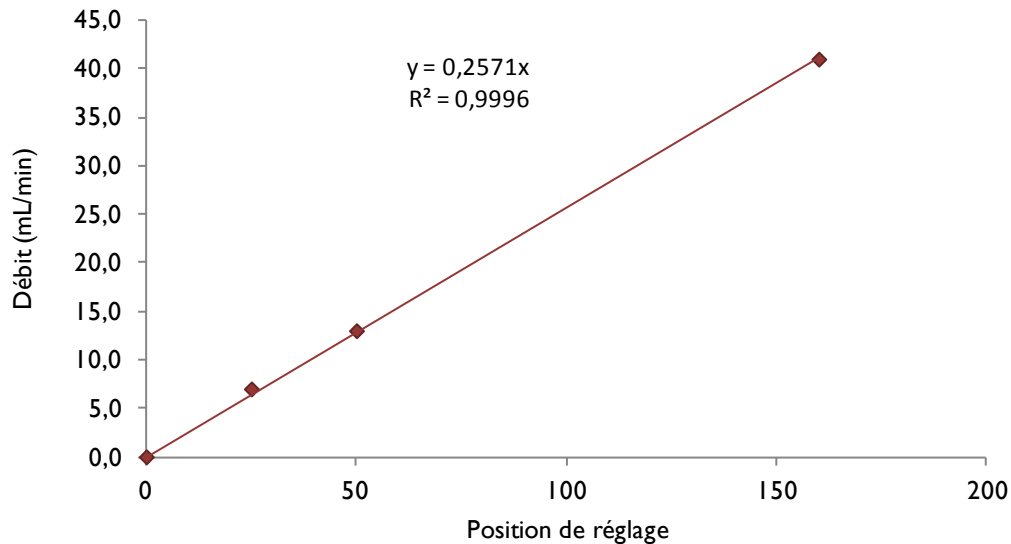


Figure A.4 : Courbe d'étalonnage de la pompe 2.

#### A.2.1.3. Etalonnage de la pompe 3

Cette pompe est responsable pour maintenir le lit des particules en état de fluidisation, mais aussi est responsable pour la recirculation de la suspension (ou solution). Pour cela, toute la quantité transférée par cette pompe ne sortira jamais du réacteur. Ainsi, pour mesurer la quantité transféré, la vanne V0 sera fermé et au bout du tuyau on va mettre une éprouvette gradué (1L), puis le réacteur sera plein jusqu'aux vannes V11A et B, la vanne de la pompe 2 restera ouvert mais la pompe restera éteinte. Les volumes mesurés sont présentés sur le tableau suivant :

Tableau A.3 : Volumes mesurés pendant l'étalonnage de la pompe 3.

| Position | t (min) | V (mL) |
|----------|---------|--------|
| 210      | 3       | 680    |
| 210      | 3       | 690    |
| 210      | 2       | 460    |
| 110      | 3       | 355    |
| 110      | 3       | 360    |
| 110      | 3       | 360    |
| 0        | 0       | 0      |

Pour l'étalonnage on prend en compte la position 0 de la pompe, qui correspond au transfert d'aucun volume. La courbe d'étalonnage de la pompe 3 est la suivante :

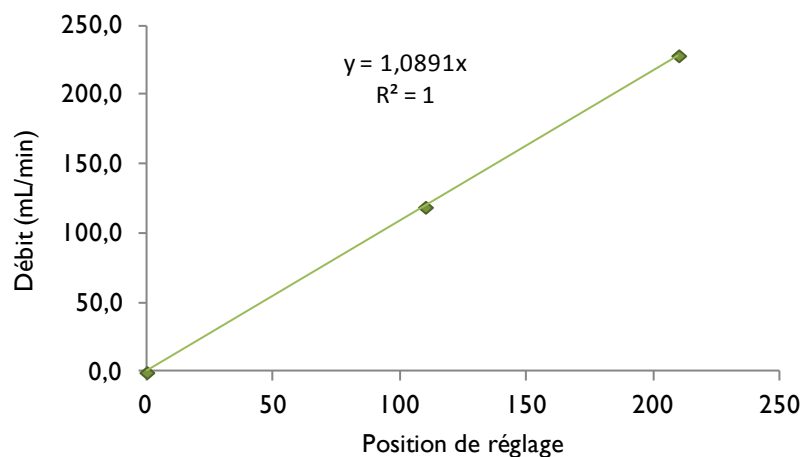


Figure A.5 : Courbe d'étalonnage de la pompe 3.

### A.2.2. Préparation des solutions :

Il est important de relever toutes les masses intervenant dans la préparation des solutions afin de connaître les concentrations exactes intervenant dans le pilote.

- 1) Remplir la tourie « eau déminéralisée » (150L).
- 2) Transvaser à l'aide d'une pompe centrifuge immergée l'eau dans la tourie « intermédiaire de préparation des solutions » d'aide à la préparation de solution

(tourie de 30L, facilement transportable), puis la verser dans celle d'alimentation du procédés (effluent fluoré ou portlandite).

3) Peser le KOH dans un sceau de 5L puis le verser dans les touries d'alimentation. Faire en plusieurs fois si nécessaire.

4) Pour la portlandite et le KF, on utilise la même méthode qu'avec le KOH, sauf que les transvasements se font à l'aide d'une pelle à main pour éviter les émissions de poussières très importantes pour le  $\text{Ca(OH)}_2$ .

**NOTE :** Pour la préparation des solutions il est important de porter des EPI : blouse, casque à visière, masque et gants (mince pour la portlandite et épais pour le KF)). On rappelle ici que les poussières de  $\text{Ca(OH)}_2$  sont irritantes et celle de KF sont toxiques. Il est donc indispensable d'utiliser un masque de type FFP3 et baisser la visière de son casque afin de limiter tous contacts avec ces poudres.

### **A.2.3. Démarrage :**

1) Remplir tout d'abord le pilote avec une solution de KOH à 100g/L à l'aide d'une pompe péristaltique (« pompe 3 » en utilisant le tuyau « nettoyage KOH »).

2) Vérifier ensuite que l'on a suffisamment de solution de réactifs pour tenir au moins 24 heures d'expérience.

3) Remplir ensuite les tuyaux d'entrées (3, 4, 5, 6 pour la suspension de portlandite et 1 pour l'effluente fluorée) avec la même solution de KOH à l'aide des trois pompes réglées au maximum (pour permettre d'amorcer plus vite). Insérer le tuyau 1 dans le fût de l'effluent fluoré et le tuyau 4 dans le fût de suspension de portlandite. Cette opération permet d'enlever toutes les bulles dans les tuyaux.

4) Insérer le tuyau 1 dans le fût de l'effluent fluoré et le tuyau 4 dans le fût de suspension de portlandite.

5) Démarrer les agitations et attendre que la suspension de portlandite soit bien homogène.

6) Régler les pompes aux débits voulu, puis vérifier que les vannes d'entrées des réactifs ( $V_0$  pour la portlandite et  $V_{2B}$  pour l'effluent fluoré KF) soit bien ouverte ainsi que les vannes de décharge  $V_{10}$  et  $V_{10A}$  et la vanne de recyclage  $V_8$ . Vérifier également que toutes les autres vannes soient fermées.

7) Démarrer les pompes.

#### A.2.4. Echantillonnage :

On prélève des échantillons par toutes les vannes possibles, c'est-à-dire V10, V5, V4, V3, V2B, V1, V0.

Afin de perturber au minimum le système, on commence les prélèvements par les vannes du haut, puis on descend progressivement en ouvrant très doucement les vannes utilisées.

❖ V10 : Echantillon permettant de connaître [F-] à la surverse. On place un flacon sous le tuyau T<sub>7B</sub>, puis on ouvre V<sub>10B</sub> en fermant simultanément V<sub>10A</sub> (il n'y a pas de volume mort à évacuer car le tuyau est très large). On laisse remplir le flacon.

❖ V5, V4, V3, V1 : On ouvre la vanne et on la laisse couler 5 secondes dans un bécher poubelle afin d'évacuer le volume mort, puis on ferme la vanne, et on place le flacon pour prélever l'échantillon. On ouvre la vanne au maximum jusqu'à remplir le flacon. Il faut ouvrir la vanne au maximum afin de faire en sorte que les grosses particules puissent également passer aussi facilement que les petites et donc d'avoir un échantillon représentatif du milieu.

❖ V2B : On arrête la pompe 1, on ferme la vanne V2B, puis on réalise la même procédure que pour les vannes V5, V4 et V3. Après le prélèvement on rebranche le tuyau et on remet la pompe en route.

❖ V0 : On arrête les pompes 2 et 3, on ferme la vanne V0, puis on réalise la même procédure que pour autres vannes. Après le prélèvement on rebranche le tuyau et on remet la pompe en route.

Si l'on travaille en semi-continue, les prélèvements obligeant l'arrêt des pompes doivent être réalisés rapidement afin de ne pas trop perturber le système.

Dès que l'échantillon est prélevé, on le filtre directement afin de stopper la réaction qui continue à l'intérieur du flacon. Cette filtration se fait à l'aide d'une seringue (12mL), par laquelle on va prélever notre échantillon dans le flacon, que l'on va visser sur un porte-filtre. Une fois la filtration terminée, on rince de 3 à 5 fois le filtre avec de l'éthanol à l'aide d'une autre seringue. On stocke ensuite le filtre contenant les solides dans un petit flacon rempli d'éthanol. On pourra

ensuite analyser ce solide par granulométrie laser, par MEB (Microscope Electronique à Balayage), par DRX (Diffraction des Rayons X) et par BET (Brunauer, Emmett et Teller, méthode de calcul de la surface spécifique en  $\text{cm}^2/\text{g}$ ).

Le liquide est récupéré à la suite de la filtration et sera analyser par chromatographie ionique et par ICP afin de connaître la composition de la solution (CI afin de connaître la concentration en ions fluorures; ICP pour connaître la concentration en calcium, magnésium et aluminium)

Des calculs de MES (Masses En Suspensions en gramme de masse humide par litre de solution) et siccité seront réalisé en prélevant des échantillons plus importants (environ 500 ou 1000 ml de suspension) et en faisant des filtrations par Büchner (ce ne sera pas toute à fait un Büchner car nous ne filtrerons pas sous vide). Pour calculer la siccité, il faut faire sécher le gâteau pour mesurer sa masse initial et sa masse final après séchage.

#### **A.2.5. Arrêt/Nettoyage :**

Pour arrêter le pilote, il suffit d'arrêter les pompes et éventuellement l'agitation si elle a été mise en marche.

Après avoir arrêté les pompes et l'agitation, on commence par vidanger le pilote. Pour cela on ferme la vanne V0, puis on débranche le tuyau 3 de cette dernière. On ouvre ensuite simultanément les vannes V1 et V0 et laisse couler le contenu du pilote dans la tourie de récupération situé en dessous de ce dernier. Une fois la vidange terminée, on vide la tourie de récupération dans celle de déchet.

- 1) Fermer toutes les vannes et remplir le pilote de KOH jusqu'à atteindre la surverse.
- 2) Vidanger ce KOH de lavage dans la tourie de récupération. Pendant la vidange, on ouvre les vannes utilisé pour les échantillonnages afin de les rincer également.
- 3) Réaliser encore deux rinçages à l'eau. Ces rinçages servent à faire sortir le KOH, les ions fluorures et les solides du pilote.

4) Démonter la partie basse pour la nettoyer manuellement car cette partie accumule beaucoup de solide difficile à vidanger avec la vanne  $V_0$  (diamètre=3mm).

5) Nettoyer les tuyaux ayant transporté du solide (les tuyaux 2, 3, 4, 5 et 6) à l'eau. On utilise les pompes 2 et 3, que l'on règle à puissance maximal afin de déboucher plus facilement et de ne pas perdre trop de temps avec les nettoyages.

Si l'on n'arrive pas à enlever tous les solides des tuyaux (les tuyaux 4 et 5, étant transparent, nous permettent de voir la quantité de solide restant dans les tuyaux), on les nettoie à l'acide. Après nettoyage à l'acide, il faut les rincer à l'eau.

Si pendant les expériences dans les tuyaux se forment des bouchons compacts dû à une accumulation très importante de solide, on les nettoie directement à l'acide. Seulement les tuyaux 4, 5 et 6 peuvent être lavés à l'acide car ils n'ont transporté que la portlandite.

A la fin du nettoyage, on vide les tuyaux et le pilote de l'eau de rinçage et on rebranche l'installation telle qu'elle est présentée sur le schéma.



École Nationale Supérieure des Mines de Saint Étienne

NNT : 2013 EMSE 0710

Ana Raquel MATEUS TAVARES

## FLUORITE PRECIPITATION IN STRONGLY ALKALINE SOLUTIONS AND APPLICATION TO A FLUIDIZED BED REACTOR PROCESS

Speciality: Chemical Engineering

Keywords: fluorite, calcium fluoride, fluidized bed reactor, effluent defluorination, aqueous speciation model, replacement, shrinking core model

### Abstract:

The method used by COMURHEX for the treatment of fluorine-rich effluents relies on the addition of solid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandite) to precipitate fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) in strongly alkaline solutions. This method is effective in a settler, and the development of a new fluidized bed process has been proposed to increase its efficiency. Successful assays were conducted on a pilot scale and they demonstrated that precipitation in a fluidized bed reactor actually ensures a satisfactory defluorination. However, the phenomena involved remained poorly known, and the main goal of the present work was to elucidate the mechanisms, their kinetics, and to control the crystallization.

Our first contribution is a thermodynamic reappraisal of the KOH–portlandite–calcite system that extends existing solubility data to higher KOH concentrations in solution and incorporates new solubility data for fluorite. The outcome is an aqueous speciation model (Pitzer type) accounting for the solids solubility as a function of the KOH concentration and the temperature, and allowing portlandite undersaturation and fluorine supersaturation to be evaluated in process solutions.

Our second contribution focuses on the kinetics and the mechanisms involved during the formation of fluorite, using various mixing designs in batch reactors. Reaction rates are fast, except in experiments involving dilute reactants. Microprobe and granulometric data both indicate that much of the fluorine results from the conversion of the portlandite grains. A shrinking core model controlled by diffusive transfer of fluoride in the porous fluorite corona successfully fits the kinetics of fluorine uptake and the particle grain size.

The last part of the experimental work was carried out on a small fluidized bed pilot. These experiments were poorly conclusive. The very small particle size and the large flow rates lead to particle blow off, but not to fluidization. As a consequence, the capacity of the fluidized bed to promote an increase of the particle grain size remains largely unknown.



École Nationale Supérieure des Mines de Saint Étienne

NNT : 2013 EMSE 0710

Ana Raquel MATEUS TAVARES

Étude de la précipitation de la fluorine en milieu alcalin et application à un procédé en réacteur à lit fluidisé

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs : fluorine, fluorure de calcium, lit fluidisé, défluoration d'effluents, modèle de spéciation, remplacement, modèle à cœur rétrécissant

Résumé :

Le procédé adopté par COMURHEX pour le traitement des effluents très chargés en fluor est basé sur l'addition d'un composé alcalin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandite) pour faire précipiter de la fluorine ( $\text{CaF}_2$ ). Mis en œuvre par le passé dans un décanteur le développement d'un nouveau procédé en lit fluidisé a été envisagé pour augmenter l'efficacité du traitement des effluents. Des essais concluants ont été réalisés sur une installation pilote qui ont démontré l'efficacité de la précipitation en lit fluidisé à assurer une réduction satisfaisante de la concentration du fluor. Cependant, les phénomènes mis en jeu dans le réacteur sont mal connus.

Notre objectif principal est la maîtrise de la précipitation de la fluorine dans le réacteur à lit fluidisé ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu. Pour ce faire, il a été nécessaire de reprendre l'étude thermodynamique du système KOH-portlandite-calcite-fluorine, de manière à étendre les données existantes aux fortes concentrations de KOH en solution. Un modèle thermodynamique capable de prédire la solubilité des solides en présence de variations de la concentration de la potasse et de la température du système a été établi.

La deuxième partie du travail a été focalisée sur la compréhension des mécanismes mis en jeu pendant la formation de la fluorine. Les expériences réalisées au laboratoire ont conduit à l'obtention d'une fluorine issue d'une conversion de la portlandite. Ce mécanisme a été modélisé en considérant que le remplacement de la portlandite par la fluorine s'explique par un modèle à cœur rétrécissant contrôlé par la limitation diffusionnelle du fluorure dans la couche de fluorine formée.

La dernière partie expérimentale de ce travail a été réalisée sur le pilote à lit fluidisé. Les expériences effectuées n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Il n'a pas été possible de faire fonctionner le pilote de façon cohérente avec les objectifs de son dimensionnement. En particulier, compte-tenu de la très petite taille des particules, les débits de fonctionnement conduisent à l'envolement de celles-ci, mais pas à l'établissement de l'état fluidisé.